



Couches minces de langasite pour applications piézoélectriques : élaboration par chimie douce et caractérisation

Mehdi Mevel

► To cite this version:

Mehdi Mevel. Couches minces de langasite pour applications piézoélectriques : élaboration par chimie douce et caractérisation. Matériaux. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENA029 . tel-01126947

HAL Id: tel-01126947

<https://theses.hal.science/tel-01126947>

Submitted on 6 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Chimie des matériaux**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Mehdi MEVEL

Thèse dirigée par Isabelle Gautier-Luneau et Sandrine Beauquis

préparée au sein de l'Institut Néel à Grenoble et du laboratoire
SYMME à Annecy le Vieux
de l'École Doctorale SISEO

Couches minces de langasite pour applications piézoélectriques : élaboration par chimie douce et caractérisation.

Thèse soutenue publiquement le **10 décembre 2014**
devant le jury composé de :

M^{me} Bérangère Toury

Maitre de Conférences, Université Lyon 1 (Présidente du jury)

M^{me} Maryline Guilloux-Viry

Professeure, Université de Rennes 1 (Rapporteur)

M. Guy Feuillard

Professeur, Université François Rabelais de Tours, INSA Centre Val de Loire (Rapporteur)

M. Jean Luc Deschanvres

Chargé de Recherches, Grenoble INP (Examineur)

M^{me} Isabelle Gautier-Luneau

Professeur, Université Joseph Fourier (Co-directrice de thèse)

M^{me} Sandrine Beauquis

Maitre de Conférences, Université de Savoie (Co-directrice de thèse)



Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés à l'institut Néel, à Grenoble et au laboratoire Symme à Annecy le vieux.

Dans un premier temps je tiens à remercier Laurent Tabourot directeur du SYMME et Alain Ibanez directeur du département MCMF de l'Institut Néel pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires respectifs.

Je remercie tout particulièrement Bérangère Toury du laboratoire LMI et maitre de conférence à l'université Lyon 1, pour avoir accepté de présider mon jury après m'avoir encadré comme directrice de stage de master, me rapellant ainsi, simplement ou après quelques suggestions, quelques souvenirs de cours...

Je remercie également Maryline Guilloux-Viry, professeur à l'université de Rennes 1, et Guy Feuillard, professeur à Université François Rabelais de Tours et à l'INSA Centre Val-de-Loire, pour avoir rapporté ce travail, ainsi que Jean Luc Deschanvres, chargé de Recherches à Grenoble INP, pour l'avoir examiné.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mes directrices de thèse, Isabelle Gautier-Luneau et Sandrine Beauquis, pour leurs accompagnements, présent où distant, mais tout aussi importants durant ces trois années de thèse. Je tiens à leurs présenter ma profonde gratitude pour la confiance témoignée pendant ces travaux, qui m'ont permis de terminer cette thèse, et ainsi d'accéder au... "laissez-passer A38".

Je remercie particulièrement Christine Galez pour son suivi ponctuel et néanmoins extrêmement précieux à l'avancée de ces travaux.

Je remercie Mathieu Salaün dont la présence à mes côtés pendant ma troisième année de thèse a été déterminante et très riche en enseignements.

Merci à Isabelle, Sandrine, Christine et Mathieu dont j'ai largement usé la patience ; l'écriture et la correction de ce manuscrit a été pour moi comme une bataille contre l'Hydre de Lerne.

Ces travaux m'ont conduit à travailler avec Omar Elmazria, Didier Rouxel et Brice Vincent de l'institut Jean Lamour de Nancy. Je les remercie pour leur accueil ainsi que leur aide et conseil sur la piézoélectricité et les dispositifs SAW.

J'exprime également mes remerciements les plus sincères à tous ceux des laboratoires Symme et Institut Néel qui m'ont aidé pendant ces travaux et notamment :

Jérôme Debray pour sa disponibilité, ses idées et son énergie pour le polissage et la découpe des substrats ainsi que la diffraction Laue.

Marine Liotaud pour sa gentillesse, sa bonne humeur et son organisation qui rend le travail au laboratoire simple et agréable.

Olivier Leynaud pour son aide technique et théorique en diffraction des rayons X.

Murielle Legendre pour son aide et son assistance concernant l'utilisation des fours.

Christophe Bouchard pour son aide et son dynamisme face à la résolution de divers problèmes scientifiques, techniques ou ludiques

Sandra Peña pour son aide, ses conseils et son assistance en microscopie électronique à balayage.

Bertrand Menard pour son aide sur la cristallographie.

Stephanie Kodjikian pour son assistance en microscopie TEM.

Isabelle Gélard qui m'a initié aux analyses thermiques.

Hervé Mugerra pour son aide pour les dépôts et pour m'avoir fourni les substrats NiW/LZO.

Yannick Mugnier et Laurent Goujon du laboratoire SYMME pour leurs aides très précieuses sur toutes les questions piézoélectriques et analyses optiques.

Thierry Aubert, ancien du laboratoire SYMME, pour ses idées et conseils d'applications pour nos travaux, ainsi que pour l'aide concernant la dégradation de la langasite.

Merci également aux personnes qui ont rendu ces années plus agréables au quotidien, Muriel Boyer et Françoise Berna qui ont permis de régler les problèmes administratifs et Laurent Joubert et Stéphanie Zaccaro pour les problèmes informatiques.

Mes remerciements vont aussi aux stagiaires, thésards et post-doc qui permettent de mettre de la vie, de la fraîcheur et des rires dans les laboratoires : Audrey, Saïd, Houmed, Marta, Emmanuelle, Vincent, Denis, Joséphine, Sonia, Sydney, Justin, Khalil, Elodie, Pauline, Patricia, Cyprien, Christian, Lei, Gwenaëlle, Vinicius, Laurent et tous ceux que j'oublie.

Je remercie tout particulièrement Adrien et Anne, mes compagnons de bureau pendant ces 3 années. On a vécu notre thèse ensemble, avec son lot de galères, de rigolades et d'échanges. Merci pour votre soutien.

Je tiens à remercier mes parents pour leurs aides et accompagnements pendant l'ensemble de mes études. Leur soutien sans faille m'a permis d'arriver jusqu'à ces résultats.

Un petit mot pour mon frère Sadri, son aide et sa bonne humeur ont été un soutien très important : merci pour tout.

Enfin merci à toute ma famille et aux amis pour ses encouragements, merci à ceux qui se sont déplacés jusqu'à Annecy pour m'écouter parler, et surtout merci Papy d'être venu de Tunis pour me voir obtenir mon dernier parchemin.

Merci également à tous ceux dont j'ai oublié de citer le nom et qui m'ont aidé dans ce travail.

Table des matières

Introduction	1
1 La piézoélectricité	5
1.1 Définitions	6
1.1.1 Principe et historique du phénomène	6
1.1.2 Modélisation de la piézoélectricité	8
1.1.3 Grandeurs piézoélectriques caractéristiques	10
1.2 Les matériaux piézoélectriques	13
1.2.1 Les cristaux	14
1.2.2 Les céramiques	16
1.2.3 Les polymères	18
1.3 Applications utilisant l'effet piézoélectrique	19
1.3.1 Les dispositifs acoustiques	19
1.3.2 Les résonateurs, dispositifs de type SAW	20
1.3.3 Les moteurs piézoélectriques	22
1.3.4 Les dispositifs de récupération d'énergie	23
2 La langasite	25
2.1 Structure	26
2.2 La famille des langasites	31
2.3 Caractéristiques physiques et piézoélectriques de la langasite, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$	34
2.4 Synthèses de la langasite	36
2.4.1 Croissance cristalline	36
2.4.2 Synthèse de poudre par réaction à l'état solide	38
2.4.3 Synthèse de poudre par méthode Pechini	39
3 Les couches minces piézoélectriques	41
3.1 Les méthodes de dépôt	42
3.1.1 Les dépôts par méthodes physiques	42
3.1.2 Les dépôts par voies chimiques	43

3.2	Exemples de couches minces piézoélectriques	46
3.2.1	Les couches céramiques orientées	46
3.2.2	Les couches épitaxiées	47
3.3	Les couches minces de langasite	48
3.3.1	Homo-épitaxie	48
3.3.2	Dépôt sur silicium	48
3.3.3	Dépôt sur oxyde de magnésium	50
3.3.4	Dépôts sur spinelle	52
4	Synthèses de la langasite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ par voie de chimie douce	53
4.1	Introduction	54
4.2	Synthèse à base de précurseurs chlorures	57
4.2.1	Synthèse et caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre	57
4.2.2	Analyses thermiques	58
4.2.3	Suivi en température du traitement thermique par diffraction des rayons X sur poudre	60
4.2.4	Conclusion sur les synthèses à base de précurseurs chlorures	62
4.3	Synthèse à base de précurseurs nitrates	63
4.3.1	Synthèse et caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre	63
4.3.2	Analyses thermiques	66
4.3.3	Suivi de la formation de la langasite	68
4.3.3.1	Analyses de poudres recuites à différentes températures . .	68
4.3.3.2	Suivi de la décomposition de la poudre précurseur de la langasite	74
4.3.4	Étude du traitement thermique	77
4.3.4.1	Influence de la rampe de montée	77
4.3.4.2	Influence de l'atmosphère de recuit	78
4.3.5	Étude de la solution : stabilité et viscosité	80
4.3.6	Problème de reproductibilité de la synthèse de la poudre de langasite.	82
4.3.7	Conclusion sur les synthèses à base de précurseurs nitrates	83
4.4	Synthèse à base de précurseurs acétylacétonates	84
4.4.1	Synthèse et caractérisation	84
4.4.1.1	Étude structurale par DRX sur poudre de langasite	84
4.4.1.2	Analyses thermiques	85
4.4.1.3	Analyses infra-rouge	88
4.4.2	Traitements thermiques sous atmosphères inerte et réductrice . . .	92
4.4.3	Conclusion sur les travail avec les précurseurs acétylacétonates . . .	93
4.5	Récapitulatif des synthèses et conclusion	94

5 Dépôts de langasite	97
5.1 Dépôts sur substrat $\text{Ni}_{95}\text{W}_5/\text{LZO}$	98
5.1.1 Traitement thermique sous vide	100
5.1.2 Traitements thermiques sous atmosphère réductrice	100
5.1.3 Conclusion du travail sur les substrats $\text{Ni}_{95}\text{W}_5/\text{LZO}$	102
5.2 Dépôts sur substrat silicium (100)	103
5.2.1 Protocole de dépôt et traitement thermique	103
5.2.2 Optimisation de l'état de surface	105
5.2.3 Caractérisation cristallographique	108
5.2.4 Conclusion du travail sur les substrats Si (100)	110
5.3 Dépôts sur substrat MgO (100)	111
5.3.1 Protocoles de dépôt et traitement thermique	111
5.3.2 Optimisation des dépôts	111
5.3.2.1 Influence de la technique de dépôt	111
5.3.2.2 Influence du traitement thermique	114
5.3.2.3 Influence des dépôts successifs	115
5.3.3 Épaisseur des couches minces de langasite	118
5.3.4 Étude cristallographique	121
5.3.4.1 Analyse par diffraction des rayons X	121
5.3.4.2 Analyses par diffraction des électrons	130
5.3.5 Dégradation de la langasite	132
5.3.5.1 Dégradation des films de langasite	132
5.3.5.2 Dégradation des substrats de langasite	134
5.3.5.3 Conclusion sur la dégradation de la langasite	138
5.3.6 Caractéristiques piézoélectriques	138
5.3.7 Conclusion des dépôts sur MgO(100) et perspectives	140
5.4 Dépôts sur substrat MgO(111)	141
5.4.1 Dépôt et analyse cristalline	141
5.4.2 Dégradation du film	143
5.4.3 Conclusion des dépôts sur MgO (111)	144
5.5 Dépôts sur substrat MgAl_2O_4 (111) de type spinelle	145
5.5.1 Aspect morphologique	145
5.5.2 Caractéristiques cristallographiques	146
5.5.3 Conclusion et Perspectives	148
Conclusion	149

A	Techniques instrumentales	153
A.1	Analyses thermiques	153
A.1.1	Analyse thermogravimétrique (ATG)	153
A.1.2	Analyse thermique différentielle (ATD)	153
A.1.3	Spectrométrie de masse	154
A.2	Spectroscopie infra-rouge	156
A.3	Analyse de diffraction des rayons X	157
A.3.1	La diffraction sur poudre	157
A.3.2	Diffraction des rayons X pour une couche mince	158
A.4	Étude de l'état de surface	159
A.4.1	Profilométrie optique	159
A.4.2	Microscopie à force atomique	160
A.5	Microscopies	162
A.5.1	Microscopie électronique à balayage	162
A.5.2	Microscopie électronique à transmission	165
A.6	Mesure des coefficients piézoélectriques	166
B	Matrices des tenseurs piézoélectriques	169
C	Diagramme expérimentale de poudre de $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$	173

Abréviations utilisées

Abréviation	Signification
acac	Acétylacétonate
LGS	$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$
LZO	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
Ni_{95}W_5	Substrat de nickel dopé avec 5% de tungstène
PEG	Polyéthylène glycol
PZT	$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
TEOS	Tétraéthylorthosilicate
YBaCuO	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
YCOB	$\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$

Abréviation	Signification
AFM	Atomic Force Microscopy / microscope à force atomique
ATD	Analyse Thermique Différentielle
ATG	Analyse ThermoGravimétrie
DRX	Diffraction des Rayons X
EBSD	Electron BackScattered Diffraction / diffraction d'électrons rétrodiffusés
MEB	Microscope Électronique à Balayage
MEMS	Micro-Electro-Mechanical-System / systèmes microélectromécaniques
MET	Microscope Électronique à Transmission
IDT	Interdigital Transducer / électrodes interdigitées
IR	Infra-Rouge
RX	Rayons X
SAW	Surface Acoustic Wave / ondes acoustiques de surface

Introduction

Avec le développement des nouvelles technologies, la taille des composants électroniques tend à diminuer. Un MEMS (micro-electro-mechanical-system) est un dispositif miniaturisé composé d'éléments mécaniques et électriques couplés entre eux. Il convertit une grandeur physique en signal électrique (capteur) ou inversement (actionneur). On trouve des MEMS dans de nombreux domaines de la vie quotidienne tels que les automobiles, les téléphones portables ou encore les manettes de jeux et les imprimantes. Dans ce domaine en forte croissance, les matériaux fonctionnels et en particulier les matériaux piézoélectriques sous forme de couches minces, jouent un rôle très important.

La piézoélectricité est la propriété de certains matériaux à se polariser électriquement sous l'action d'une déformation mécanique et réciproquement à se déformer sous l'application d'un champ électrique. La première propriété citée correspond à l'effet direct, la seconde correspond à l'effet inverse. On trouve des applications basées sur des propriétés piézoélectriques dans des actionneurs (effet piézoélectrique indirect) et des capteurs (effet piézoélectrique direct). Les applications des matériaux piézoélectriques sont très variées et continuent à se développer. Les matériaux piézoélectriques les plus couramment utilisés sont les PZT de formule générale $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$. Ils présentent en effet d'excellentes propriétés piézoélectriques (notamment de bons coefficients de couplages électromécaniques) ainsi que d'autres avantages tels qu'un coût modéré, une facilité de mise en forme, et une bonne robustesse mécanique. Cependant, le plomb contenu dans les PZT fait l'objet d'une limitation d'utilisation en Europe à cause d'une directive européenne, RoHS (2002/95/CE). Notre recherche vise donc à trouver des matériaux de substitution aux PZT utilisés sous forme de couches minces.

Nous avons choisi de travailler sur le composé piézoélectrique de langasite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$. En effet ce matériau ne contient ni plomb ni aucun autre élément toxique. Ce matériau, qui ne présente aucune transition de phase jusqu'à sa température de fusion à 1470°C , permet d'envisager des applications originales à haute température.

Pour tenter de répondre aux besoins de miniaturisation des MEMS, nous avons donc choisi de travailler sur l'élaboration de couches minces céramiques piézoélectriques de langasite texturées. La texturation permettra au film céramique d'approcher les propriétés piézoélectriques du monocristal. Le substrat initialement choisi comme support de la

langasite pour l'étude est le nickel dopé avec du tungstène à 5%, que nous noterons NiW. C'est un substrat souple facilitant son intégration pour de futures applications. Ni_{95}W_5 étant sensible à l'oxydation, il a été développé au laboratoire une couche tampon protectrice de LZO ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$). Cette couche est épitaxiée permettant d'envisager une reprise de croissance de la langasite. La fabrication de cet empilement, $\text{Ni}_{95}\text{W}_5/\text{LZO}$, est bien maîtrisée à l'institut Néel. Il est utilisé pour la fabrication de rubans supraconducteurs de d'YBaCuO ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) démontrant sa fiabilité comme substrat [1, 2, 3].

Pour former les couches céramiques de langasite nous avons choisi de réaliser nos dépôts par chimie douce. Cette technique nous permet d'envisager des dépôts avec une mise en œuvre simple. Nous avons donc travaillé dans un premier temps sur la synthèse et la caractérisation de la langasite obtenue sous forme de poudre. L'objectif est de former un sol conduisant à la langasite pure après traitement thermique. Ce sol doit être stable dans le temps permettant le dépôt de la solution par dip ou spin coating.

Après avoir maîtrisé une synthèse formant une solution stable et homogène conduisant à la langasite pure, nous nous sommes intéressés aux dépôts de couches minces de langasite sur $\text{Ni}_{95}\text{W}_5/\text{LZO}$. La sensibilité de ce substrat à l'oxydation nous a conduits à travailler ensuite sur des substrats monocristallins plus simples à étudier. Nous nous sommes intéressés à des substrats présentant des caractéristiques cristallographiques proches de $\text{Ni}_{95}\text{W}_5/\text{LZO}$ de type Si (100) ou MgO (100). Nous avons également étudié des substrats plus favorables à la croissance de la langasite trigonale avec des monocristaux cubiques coupés selon (111) permettant d'envisager une croissance épitaxiale de la langasite suivant l'axe ternaire du système cubique, il s'agit de MgO (111) et MgAl_2O_4 (111).

Ce manuscrit est constitué de 5 chapitres :

Le chapitre 1 présente la piézoélectricité et les différentes grandeurs physiques caractéristiques. À l'exception des matériaux biosourcés, les différentes familles de matériaux piézoélectriques sont décrites ainsi que quelques-unes de leurs applications.

Le chapitre 2 est consacré à la présentation de la structure, de la cristallogénèse et des propriétés du composé langasite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ et de différents matériaux issus de cette famille. Une étude bibliographique de la synthèse de la langasite est proposée.

Le chapitre 3 propose un bilan des techniques de dépôt de couches minces puis une étude plus spécifique de couches minces piézoélectriques. Enfin nous présenterons les couches minces de langasite réalisées sur différents substrats reportées de la littérature.

Le chapitre 4 présente les travaux de synthèses de la langasite par chimie douce à partir de différents précurseurs ayant donné des résultats intéressants. Pour finir un bilan de l'ensemble des synthèses menées est proposé.

Les différentes parties du chapitre 5 correspondent aux différents types de substrats que nous avons testés lors de nos études. Nous commencerons par les dépôts sur $\text{Ni}_{95}\text{W}_5/\text{LZO}$ correspondant à l'objectif initial de ce travail. Ensuite nous présenterons les travaux menés

sur des substrats plus simples à manipuler.

Pour finir, les annexes proposent un complément d'information sur les techniques instrumentales utilisées. Les analyses réalisées au cours de nos travaux sur les poudres et décrites ici sont la diffraction des rayons X, l'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique couplées ou non à une mesure de spectrométrie de masse et la spectroscopie infra-rouge. Pour l'analyse des films, nous avons étudié à la fois la morphologie des couches et leurs aspects cristallins en utilisant différents types d'analyses telles que la microscopie électronique à balayage, la microscopie électronique à transmission, la microscopie à force atomique, la profilométrie optique et la diffraction des rayons X.

Chapitre 1

La piézoélectricité

Sommaire

1.1 Définitions	6
1.1.1 Principe et historique du phénomène	6
1.1.2 Modélisation de la piézoélectricité	8
1.1.3 Grandeurs piézoélectriques caractéristiques	10
1.2 Les matériaux piézoélectriques	13
1.2.1 Les cristaux	14
1.2.2 Les céramiques	16
1.2.3 Les polymères	18
1.3 Applications utilisant l'effet piézoélectrique	19
1.3.1 Les dispositifs acoustiques	19
1.3.2 Les résonateurs, dispositifs de type SAW	20
1.3.3 Les moteurs piézoélectriques	22
1.3.4 Les dispositifs de récupération d'énergie	23

1.1 Définitions

1.1.1 Principe et historique du phénomène

La piézoélectricité (du grec *piezein*, presser) est une propriété de certains cristaux, céramiques ou polymères. Un matériau est piézoélectrique quand l'application d'une contrainte mécanique conduit à une polarisation électrique proportionnelle. C'est l'effet piézoélectrique direct. L'effet piézoélectrique indirect s'observe par la déformation d'un matériau soumis à un champ électrique (figure 1.1).

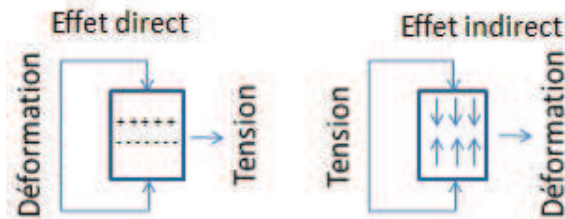


FIGURE 1.1 – Schéma des effets piézoélectriques

L'existence d'effets électriques sous pression mécanique a été conjecturée par Antoine Becquerel en 1820 [4]. Jacques et Pierre Curie ont commencé à travailler sur le sujet en 1879. Ils ont démontré l'existence de la piézoélectricité sur des cristaux de quartz (α SiO_2), de topaze ($\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_x\text{OH}_y$, avec $x+y=2$) de sucre ou de sel de Rochelle ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ voir figure 1.2).

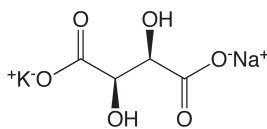


FIGURE 1.2 – Formule développée du sel de Rochelle

Leurs travaux seront présentés à la société minéralogique de France et à l'académie des sciences en 1880 [5]. L'année suivante, en 1881, Gabriel Lippmann prédit l'existence de l'effet piézoélectrique inverse en se basant sur les principes de la thermodynamique [6]. Cette hypothèse a été vérifiée expérimentalement par les frères Curie la même année. Woldemar Voigt publie la première liste complète des différentes classes cristallines présentant des propriétés piézoélectriques en 1890 [7]. Parmi les 32 classes cristallines, 21 sont non centrosymétriques, et 11 sont centrosymétriques ($\bar{1}$, $2/m$, mmm , $\bar{3}$, $\bar{3}m$, $4/m$, $4/mmm$, $6/m$, $6/mmm$, $m\bar{3}$ et $m\bar{3}m$). Parmi les 21 classes non centrosymétriques, 20 sont piézoélectriques (1 , 2 , m , 222 , $mm2$, 3 , 32 , $3m$, 4 , $\bar{4}$, 422 , $4mm$, $\bar{4}2m$, 6 , $\bar{6}$, 622 , $6mm$, $\bar{6}m2$, 23 et $\bar{4}3m$), la 21^{ème} classe (432) ne présentant aucune propriété piézoélectrique pour des raisons de symétrie. Les classes cristallines piézoélectriques peuvent être réparties en 2 catégories, les classes pyroélectriques et les classes non pyroélectriques. La pyroélectricité est la propriété d'un

matériau dans lequel un changement de température entraîne une variation de polarisation électrique. Les 10 classes non pyroélectriques sont non ferroélectriques. Les matériaux pyroélectriques peuvent être ferroélectriques ou non ferroélectriques. La ferroélectricité est définie par l'existence d'un cycle d'hystérésis de la variation de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué [8]. La figure 1.3 présente la répartition des 32 classes cristallines en fonction de leurs propriétés.

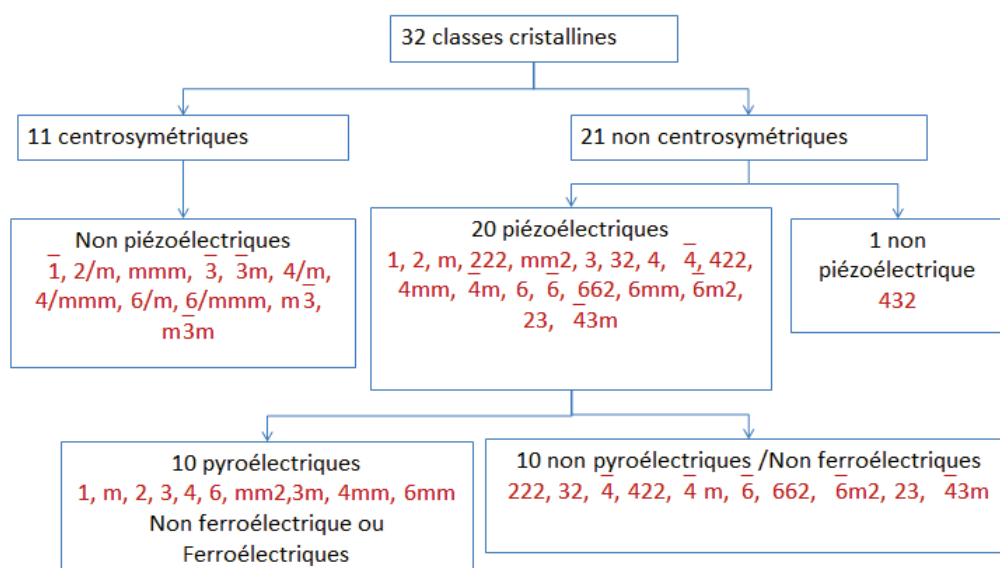


FIGURE 1.3 – Classes cristallines

L'origine des propriétés piézoélectriques des matériaux non centrosymétriques se trouve au niveau des barycentres des charges. Pour un matériau apolaire non soumis à un champ électrique ou une contrainte mécanique, les barycentres des charges positives et négatives sont confondus. Lors d'une déformation, les barycentres des charges opposées restent confondus pour un matériau centrosymétrique, alors que pour un matériau non centrosymétrique les centres de gravité des charges opposées sont distincts. Ainsi apparaît un dipôle électrique, source d'un champ électrique et donc des propriétés des matériaux piézoélectriques (figure 1.4).

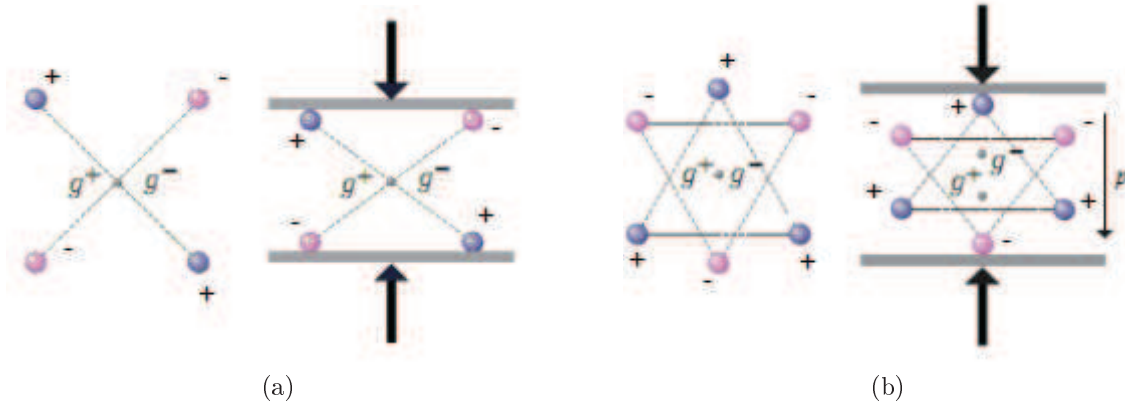


FIGURE 1.4 – Schéma représentant les barycentres des charges + et - lors de la déformation d'un matériau centrosymétrique (a) ou non centrosymétrique (b). Schéma extrait du sujet de concours X/ENS pour les classes PSI en 2010

1.1.2 Modélisation de la piézoélectricité

L'effet piézoélectrique peut se traduire mathématiquement par les deux relations ci-dessous :

pour l'effet direct :

$$D = d \times T \quad (1.1)$$

pour l'effet indirect :

$$S = \frac{\Delta \ell}{\ell} = d \times E \quad (1.2)$$

avec D correspondant au vecteur déplacement électrique, T à la contrainte mécanique, E au vecteur champ électrique et S à la déformation mécanique. La constante d est le "coefficient piézoélectrique en charge" ou "coefficient de déformation piézoélectrique". Il s'exprime en Coulomb par Newton ou en mètre par Volt et correspond au coefficient caractéristique du matériau piézoélectrique. Ces deux relations (1.1 et 1.2) ne restent valables que pour les problèmes à une seule dimension.

Pour obtenir une description complète de la physique en jeu, il faut passer par des grandeurs tensorielles analogues. Elles permettent de décrire les grandeurs en question dans toutes les directions.

L'équation régissant D , le déplacement électrique, s'écrit alors :

$$D_i = d_{ikl} T_{kl} + \epsilon_{ij}^T E_j \quad (1.3)$$

Le terme $\epsilon_{ij}^T E_j$ correspond à une contribution électrique avec ϵ_{ij} le tenseur de rang 2 des permittivités (F/m). d_{ijk} est le tenseur de rang 3 des coefficients piézoélectriques en

charge (C/N).

L'équation régissant S , la déformation mécanique, se note maintenant :

$$S_{ij} = d_{kij}E_k + s_{ijkl}^E T_{kl} \quad (1.4)$$

Le terme $s_{ijkl}^E T_{kl}$ correspond à une contribution mécanique avec s_{ijkl} le tenseur de rang 4 des souplesses (Pa^{-1}). d_{kij} reste le tenseur de rang 3 des coefficients piézoélectriques (C/N).

Il est possible de simplifier les indices utilisés pour décrire un tenseur. La notation de Voigt permet de représenter des tenseurs d'ordre 3 symétriques tels que les tenseurs piézoélectriques sous forme matricielle. Deux indices sont regroupés pour en former un seul suivant la convention décrite ci-dessous :

$$11 \rightarrow 1 / 22 \rightarrow 2 / 33 \rightarrow 3 / 23, 32 \rightarrow 4 / 13, 31 \rightarrow 5 / 12, 21 \rightarrow 6$$

Les axes de déformation notés de 1, 2 et 3 et de cisaillement noté 4, 5 et 6 se retrouvant dans la notation des coefficients piézoélectriques tel que d_{33} sont rappelés par la figure 1.5. Dans la notation d_{ij} , l'indice i (allant de 1 à 3) correspond à la grandeur électrique et l'indice j (compris entre 1 et 6) correspond à la grandeur mécanique. La grandeur électrique est le champ électrique dans l'effet piézoélectrique inverse et le déplacement électrique dans l'effet piézoélectrique direct.

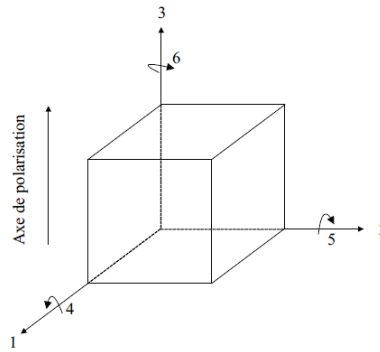


FIGURE 1.5 – Notation du système utilisé pour les indices piézoélectriques

À partir de la notation de Voigt on peut simplifier l'écriture des tenseurs. On obtient alors par simplification des équations 1.3 et 1.4 respectivement les équations 1.5 et 1.6.

$$D_i = d_{ik}T_k + \epsilon_{ij}^T E_j \quad (1.5)$$

$$S_i = d_{ki}E_k + s_{il}^E T_l \quad (1.6)$$

Le tenseur des coefficients piézoélectriques en charge peut alors s'écrire sous forme de matrice. En fonction du cristal considéré, les éléments de symétrie permettent de simplifier ces matrices en rendant un certain nombre de coefficients nuls.

Pour la langasite ou bien le quartz appartenant au groupe ponctuel 32 (système trigonal), on obtient le tenseur des propriétés piézoélectriques suivant :

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.7)$$

Pour les PZT céramiques ou le PVDF le tenseur piézoélectrique correspond à celui du groupe ponctuel 6mm :

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.8)$$

1.1.3 Grandeurs piézoélectriques caractéristiques

Le coefficient de couplage électromécanique k_{ij} est utilisé pour caractériser un matériau piézoélectrique. C'est un coefficient sans dimension dont la valeur est comprise entre 0 et 1.

Une ancienne définition compare ce coefficient à un rendement [9]. k_{ij} est défini alors comme l'énergie emmagasinée dans le matériau pour une énergie appliquée donnée. Il représente le rapport de l'énergie mécanique emmagasinée par l'énergie électrique appliquée (effet piézoélectrique inverse) ou le rapport de l'énergie électrique stockée par l'énergie mécanique appliquée (effet piézoélectrique direct).

$$k_{ij} = \frac{\text{énergie mécanique emmagasinée dans la direction } i}{\text{énergie électrique appliquée dans la direction } j} \quad (1.9)$$

On définit maintenant k_{ij} comme le coefficient caractérisant la qualité de la conversion électromécanique dans le matériau piézoélectrique ou réciproquement l'aptitude d'un matériau à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique. Un matériau piézoélectrique est d'autant plus efficace qu'il possède une valeur de coefficient de couplage électromécanique proche de 1. La définition générale s'établit à partir d'un rapport d'énergie [10] :

$$k = \frac{U_M}{\sqrt{U_E U_D}} \quad (1.10)$$

avec U_M correspondant à l'énergie d'interaction, ou mutuelle, élasto-diélectrique ; U_E

représente énergie élastique et U_D l'énergie électrique.

Un calcul direct du coefficient k n'est pas toujours possible à partir des valeurs d'énergie peu faciles à mesurer. Il est possible d'exprimer ce coefficient en fonction des différents coefficients piézoélectriques. Des exemples de calculs de coefficient de couplage en fonction du mode de vibration et de la forme géométrique du matériau sont présentés figure 1.6.

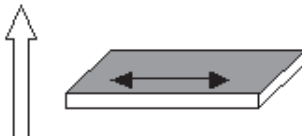
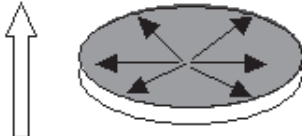
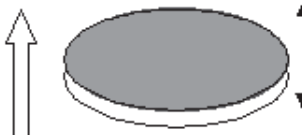
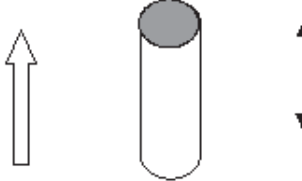
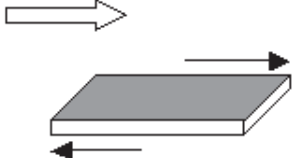


Modes de vibration piézoélectrique			
Mode de vibration	Forme géométrique L:longueur, l:largeur, H:épaisseur, D:diamètre		Coefficient de couplage
Mode transversal		$H, l < L/5$	$k_{31} = \frac{d_{31}}{\sqrt{s_{11}^E \epsilon_{33}^T}}$
Mode radial		$D < 10 H$	$k_p = k_{31} \sqrt{\frac{2}{1 + \frac{s_{12}^E}{s_{11}^E}}}$
Mode en épaisseur		$D > 10 H$	$k_t = \frac{e_{33}}{\sqrt{c_{33}^D \epsilon_{33}^S}}$
Mode longitudinal		$D < L/2.5$	$k_{33} = \frac{d_{33}}{\sqrt{s_{33}^E \epsilon_{33}^T}}$
Mode de cisaillement		$L > 3.5(H, W)$	$k_{15} = \frac{d_{15}}{\sqrt{s_{55}^E \epsilon_{11}^T}}$
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> Direction de polarisation  </div> <div style="text-align: center;"> Direction de déplacement  </div> </div>			

FIGURE 1.6 – Différents modes de vibration associés à la forme géométrique [11]

Un autre paramètre présenté est le facteur de qualité Q (équation 11). Il peut être mesuré par une mesure d'impédance électrique. La fréquence du pic de résonance divisée

par la largeur à mi-hauteur du pic de résonance donne la valeur de Q . On le retrouve dans l'expression de la fréquence de résonance d'une lame piézoélectrique [12].

$$f_n = \frac{nv}{e} \left(1 - \frac{1}{8Q^2} \right) \quad (1.11)$$

avec f_n désignant l'harmonique considéré ($n = 1$: fréquence fondamentale), v la vitesse de propagation du son dans le matériau (m/s), e l'épaisseur de la lame (m) et Q le coefficient de qualité.

Ce paramètre permet d'estimer les pertes par friction d'un résonateur et de mesurer l'effet d'amortissement en fréquence. Plus le coefficient Q est élevé, moins il y a d'amortissement et plus la fréquence de résonance reste stable. Ce facteur de qualité est affecté par la présence d'impuretés au sein du matériau qui font chuter sa valeur. Les matériaux présentant les meilleurs coefficients de qualité sont des monocristaux extrêmement purs.

1.2 Les matériaux piézoélectriques

Il existe de nombreuses applications basées sur les propriétés piézoélectriques telles que l'allume-gaz, le sonar, les résonateurs, les capteurs (SAW, accéléromètres...), certains actionneurs (micro et nanopositionnement, contrôle de vibration), des dispositifs de récupération d'énergie ou encore l'imagerie ultra sonore. La diversité de ces applications met en jeu plusieurs types de matériaux piézoélectriques.

Les matériaux piézoélectriques peuvent être classés en 4 familles : les polymères, les céramiques, les monocristaux et les matériaux biosourcés. Ces derniers peuvent être issus du monde végétal comme le bois [13]. D'autres font partie du monde animal comme la soie [14] ou les tendons [15]. Nous présenterons de façon plus approfondie dans cette partie les trois autres types de matériaux piézoélectriques. Ces derniers ont selon leur nature des caractéristiques différentes comme l'illustre le tableau 1.1. Chaque grande famille possède des caractéristiques générales particulières qui sont l'argument principal de leurs utilisations. La mise en forme très simple des polymères est très intéressante. Les céramiques possèdent généralement des coefficients piézoélectriques très importants et les cristaux sont caractérisés par un facteur de qualité très élevé.

Tableau 1.1 – Grandeurs caractéristiques de quelques matériaux piézoélectriques courants.

Type	Matériau	d_{ij} (10^{-12}C.N^{-1})	k_{ij}	Q	T_{limite} (°C)	Références
Polymère	PVDF	$d_{11} = 23$	$k_{33} = 0,30$	/	170-180	[16]
	Nylon-11	$d_{31} = 3$	/	/	70	[12]
Céramique	PZT8	$d_{33} = 300$	$k_{33} = 0,64$	1000	300	[17]
	BaTi ₃	$d_{33} = 190$	$k_{33} = 0,50$	300	115	[9][17]
	KNbO ₃	$d_{33} = 18,5$	$k_{33} = 0,40$	7600	417	[9][17]
	LiNbO ₃	$d_{33} = 6$	$k_{33} = 0,16$	10000	1150	[17]
Monocristal	SiO ₂ (quartz)	$d_{11} = 2,31$	$k_{11} = 0,092$	$10^6 - 10^7$	573	[18]
	LGS	$d_{14} = 0,73$	$k_{12} = 0,16$	20600	1470	[19][20]
		$d_{11} = -6,16$				
	YCOB	$d_{26} = 10$	$k_{26} = 0,22$	16000	1500	[21]

Dans la suite de cette partie, nous présenterons pour commencer les cristaux, en traitant principalement des cristaux appartenant au groupe d'espace P32, celui de la langasite. Nous nous intéresserons ensuite aux céramiques et nous finirons par les polymères.

1.2.1 Les cristaux

Historiquement, c'est sur des minéraux que le phénomène piézoélectrique a été découvert. Parmi ces matériaux, citons par exemple la tourmaline, le topaze, le sel de rochelle, ou le quartz. Le quartz (α -SiO₂, groupe d'espace $P3_121$), a été le premier matériau utilisé pour ses propriétés piézoélectriques. Paul Langevin développa pendant la guerre 14-18 le premier sonar, fait de lames de quartz et d'acier empilées alternativement. Le quartz est l'une des phases cristallines de la silice (α -SiO₂) ; sa transition de phase à 573°C en phase β -SiO₂ (groupe d'espace $P6_422$) non piézoélectrique ne permet pas d'applications à haute température. Les différents axes et faces naturelles du quartz sont représentés sur la figure 1.7 . Ce cristal est un matériau anisotrope, c'est à dire que ses propriétés physiques dépendent de la direction de la sollicitation par rapport aux axes cristallins. Cette propriété explique l'existence de différentes coupes du quartz suivant des directions particulières du cristal.

Il existe plusieurs orientations de coupe permettant d'exploiter une propriété spécifique à une direction du cristal. Les coupes les plus couramment utilisées dans l'industrie sont décrites dans la figure 1.8 où chaque coupe est décrite suivant les angles Φ et θ . Parmi ces coupes citons par exemple la coupe SC (Stress Compensated) qui offre un faible effet force-fréquence et une faible sensibilité fréquentielle à la température, ou encore la coupe LD (Low Defect) qui sert à la fabrication de résonateurs dont la fréquence de résonance est peu sensible à la puissance d'excitation.[22]

Le quartz présente des coefficients piézoélectriques faibles, cependant son facteur de qualité est très élevé. Cela permet des applications nécessitant une grande sensibilité en fréquence telles que les microbalances utilisées comme bio-capteurs d'interaction, viscosimètres ou moniteurs de taux de dépôt en pulvérisation cathodique.

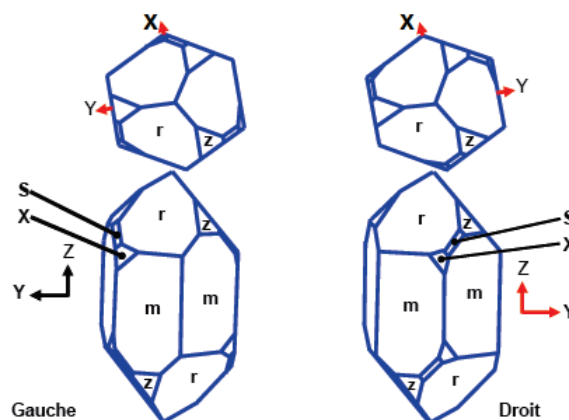


FIGURE 1.7 – Faces naturelles du quartz et les axes cristallographiques [23]

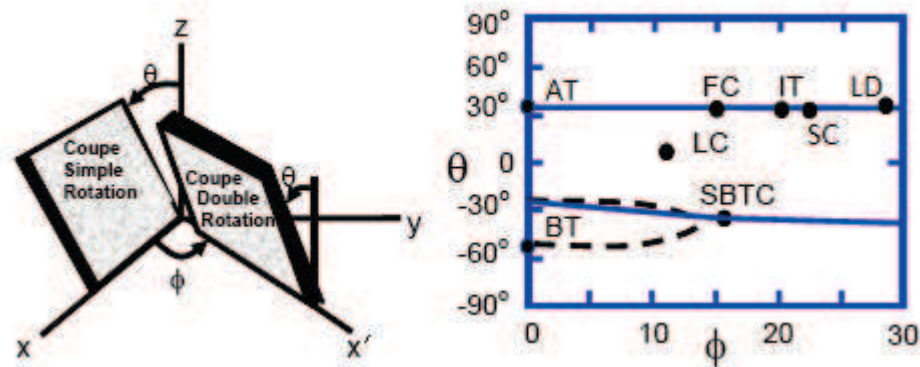


FIGURE 1.8 – Repère cristallographique de différentes coupes du quartz [23]

Pour des applications à plus haute température, le phosphate de gallium ($GaPO_4$) est un composé intéressant. C'est un cristal isotype du quartz où le silicium est alternativement remplacé par un atome de gallium ou un atome de phosphore. Le phosphate de gallium reste stable jusqu'à 950°C [24] ; sa transition de phase vers une phase β non piézoélectrique se situe à 970°C [21]. Des applications à haute température telles que des capteurs pour des moteurs de voiture sont rapportées dans la littérature [25].

Les composés de la famille de la langasite $La_3Ga_5SiO_{14}$ (appartenant à la même classe cristalline que la silice α) sont des cristaux présentant des propriétés piézoélectriques à très haute température, c'est à dire jusqu'à leurs températures de fusion (1470°C pour la langasite). C'est l'un des principaux intérêts de cette famille qui nous a conduits à nous intéresser au composé langasite. Nous décrirons dans la suite en détail cette famille de cristaux, et plus spécifiquement le composé $La_3Ga_5SiO_{14}$.

Le composé $YCa_4O(BO_3)_3$ (YCOB) est connu comme un matériau très intéressant à haute température. Il appartient au groupe d'espace monoclinique Cm. Ce composé ne possède aucune transition de phase jusqu'à sa fusion se situant autour de 1500°C [21]. Ses coefficients piézoélectriques sont comparables à ceux de la langasite.

Les couches minces épitaxiées de nitrure d'aluminium (AlN) sont piézoélectriques. Il existe différentes techniques de dépôts permettant la formation de couche d'AlN telles que le laser pulsé [26], l'épitaxie par jets moléculaires (MBE) [27] le dépôt chimique en phase vapeur [28] ou la pulvérisation cathodique [29, 30, 31, 32].

Les monocristaux possèdent en moyenne des coefficients de qualité Q très intéressants. Ce coefficient est d'autant plus élevé que le cristal est pur et sans défaut de cristallinité. On retrouve tous ces matériaux dans des applications spécifiques telles que les résonateurs [33], où l'acuité de résonance induite par un coefficient Q élevé est très importante.

La production de monocristaux reste délicate et ainsi les céramiques piézoélectriques sont plus simples à produire, ce qui a facilité leur développement. Le paragraphe suivant leur est consacré.

1.2.2 Les céramiques

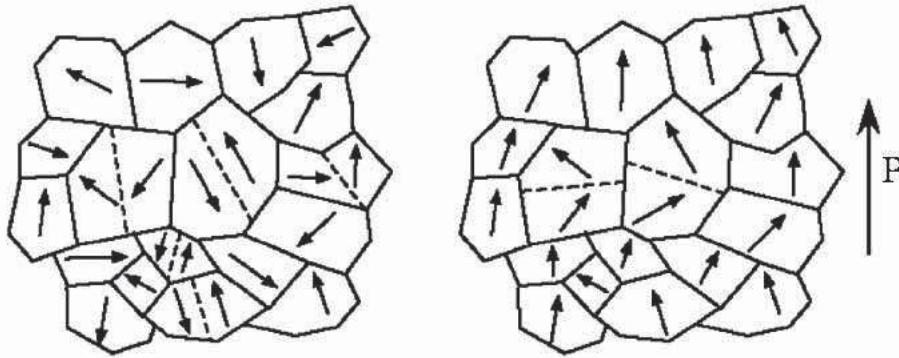


FIGURE 1.9 – Domaines ferroélectriques de céramiques en fonction de l'état de polarisation [34]

Les céramiques piézoélectriques sont parmi les matériaux piézoélectriques les plus employés dans l'industrie. Faciles à produire, elles sont obtenues par frittage de poudres de matériaux piézoélectriques. Le matériau final est composé de grains et de joints de grains (figure 1.9). Une orientation de la polarisation des grains est nécessaire pour que la céramique soit piézoélectrique ; dans le cas de matériaux massifs, une polarisation réalisée par l'application de champ électrique intense (plusieurs kV/mm), permet d'orienter la polarisation des grains de la céramique dans une direction préférentielle. Les matériaux piézoélectriques étant anisotropes, leurs propriétés sont dépendantes de la direction. L'orientation de la polarisation est donc très importante puisque qu'elle détermine les caractéristiques mécaniques et piézoélectriques de la céramique.

Les pérovskites et en particulier BaTiO_3 ont été les premières céramiques piézoélectriques à avoir été produites à la fin des années 40. D'autres composés sont utilisés pour leurs propriétés piézoélectriques tels que LiNbO_3 ou KNbO_3 .

La famille des PZT, $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, est aussi de type pérovskite. Ce sont les composés céramiques les plus répandus dans l'industrie piézoélectrique. On retrouve des PZT dans des applications très diverses telles que des petits moteurs [35], des petits générateurs [36] ou encore des capteurs de pression [37]. Les PZT sont très répandues du fait de leurs coefficients piézoélectriques très importants mais sont néanmoins relativement limités pour des applications à haute température. En effet, leur température limite d'utilisation est de l'ordre de 400°C . Un problème majeur avec l'utilisation des PZT vient de ce qu'impose la directive RoHS (Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment) qui tend à limiter l'utilisation de certains composés dangereux pour l'homme ou l'environnement, dont le plomb contenu dans les PZT. L'usage des PZT tend donc à être limité dans l'avenir, mais leurs qualités piézoélectriques sans équivalent les rendent pour le moment indispensables.

Les céramiques de type perovskites sont des matériaux ferroélectriques. La température de Curie est la température à laquelle les matériaux ferroélectriques perdent leur polarisation électrique et deviennent paraélectriques. Dans le cas des céramiques piézoélectriques la température de Curie correspond à la température au delà de laquelle il y a une perte des propriétés piézoélectriques. Un lien entre la température de Curie, le coefficients piézoélectrique d_{33} et Q est décrit dans la littérature [17]. Le coefficient d_{33} est élevé pour des matériaux avec une température de Curie faible (figure 1.10). Le coefficient Q lui est d'autant plus grand que le matériau possède une température de Curie élevée (figure 1.11).

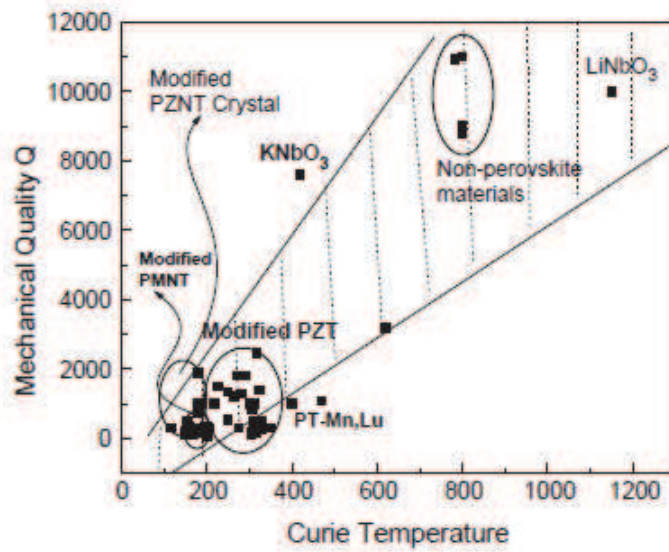


FIGURE 1.10 – Évolution des coefficients Q en fonction de la température de Curie [17]

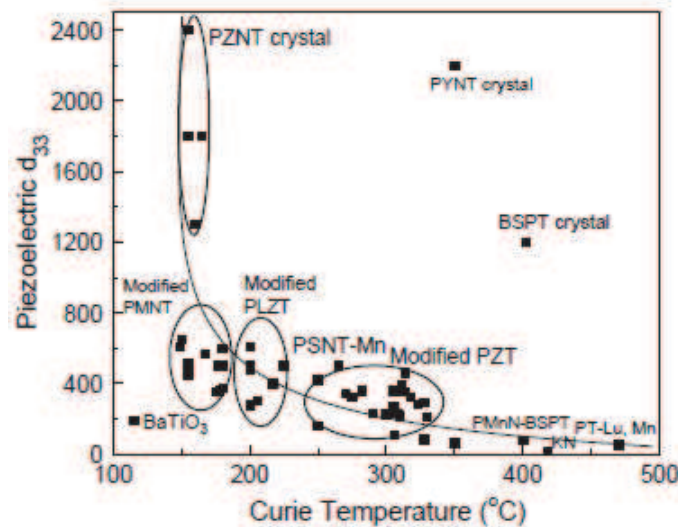


FIGURE 1.11 – Évolution des coefficients d_{33} en fonction de la température de Curie [17]

1.2.3 Les polymères

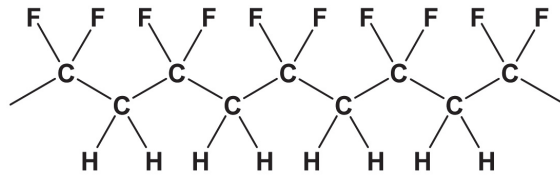


FIGURE 1.12 – Représentation d’une chaîne de polyfluorure de vinylidène sous forme β

Les polymères ont pour principal avantage leur faible coût de fabrication et de mise en forme. Le polymère piézoélectrique le plus répandu est le polyfluorure de vinylidène, PVDF, sous sa forme β , (figure 1.12). La forme β du PVDF est obtenue par étirement et polarisation du matériau. Une pression permet d’accumuler des charges négatives du côté des atomes de fluor, et des charges positives du côté des atomes d’hydrogène. Des dérivés du PVDF sont également utilisés tel que le copolymère PVDF-TrFe (polyfluorure de vinylidène co trifluoroéthylène).

On retrouve le PDVF sous forme de plots permettant de faire vibrer une membrane dans des applications de haut parleur [38]. Cette application spécifique sera présentée dans la partie 1.3.1. Il est également utilisé dans l’industrie pour la fabrication de membranes piézoélectriques. On trouve des membranes en PVDF utilisées comme détecteur tactile dans la robotique [39].

1.3 Applications utilisant l'effet piézoélectrique

Depuis le premier sonar créé par Paul Langevin, l'utilisation des matériaux piézoélectrique ne cesse de croître. Le marché mondial des matériaux piézoélectriques s'est élevé en 2013 à 11 milliards de dollars, et les prévisions de croissance estiment à 16 milliards de dollars le marché en 2018 [40]. Notre recherche correspond à un travail exploratoire, nous n'avons donc pas d'application explicitement visée. Nous présentons dans cette partie différents types d'applications basées sur les propriétés piézoélectriques.

1.3.1 Les dispositifs acoustiques

Les dispositifs utilisant les propriétés piézoélectriques de matériaux pour produire des ondes acoustiques sont divers. Le premier cas précédemment cité est le sonar, basé sur les propriétés piézoélectriques du quartz, produisant des ondes permettant de sonder les fonds marins. Dans cette partie nous citerons des exemples de dispositifs émettant des ondes sonores.

Des membranes piézoélectriques réalisées à partir de PVDF sont utilisées pour la conception de hauts-parleurs. La membrane est connectée par un câble électrique à un appareil produisant un son. Le son est converti en signal électrique qui est transmis à la membrane. Le PVDF va se contracter ou se rétracter en fonction du signal électrique et ainsi la membrane vibre et produit un son. On trouve des hauts-parleurs utilisant ce type de dispositifs sur de nombreux appareils et notamment depuis 2011 sur des télévisions du constructeur LG, qui a équipé sa dernière gamme de téléviseur avec des hauts-parleurs piézoélectriques de 1 mm d'épaisseur.

Un autre type de haut parleur utilisant le PVDF est décrit dans la littérature. Dans ce cas, une série de plots en PVDF est placée entre 2 membranes rigides comportant des électrodes. En appliquant une tension aux bornes des électrodes, les plots vibrent et permettent la formation d'un son. Une représentation schématique de ce type de haut parleur est présentée figure 1.13 .

Des applications associant l'effet d'émission et de réception d'ondes acoustiques sont très courantes. On retrouve des applications dans le domaine du contrôle non destructif de matériaux et en médecine (imagerie).

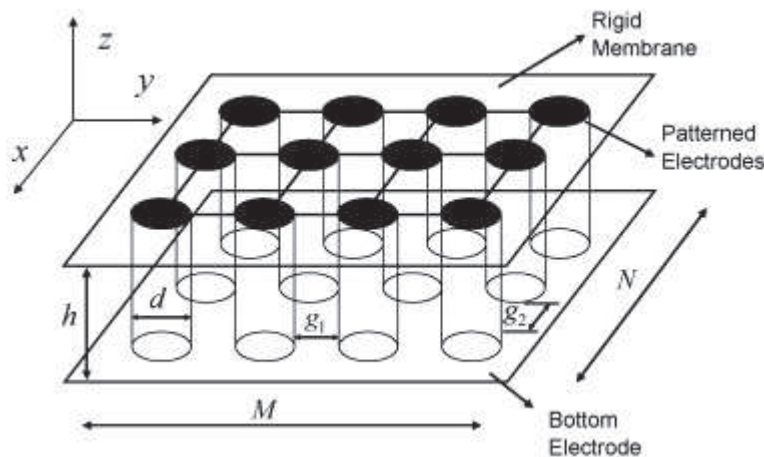


FIGURE 1.13 – Schéma présentant le principe d'un haut parleur basé sur la vibration de plots de PVDF [38]

1.3.2 Les résonateurs, dispositifs de type SAW

Il existe plusieurs types de résonateurs utilisant des matériaux piézoélectriques. Par exemple certains appareils utilisés comme référence de temps sont basés sur la très forte acuité de résonance (coefficient Q très élevé) du quartz. Ainsi on retrouve ce type de dispositifs dans des montres par exemple. Parmi les applications de type résonateur, nous nous intéressons ici plus particulièrement aux dispositifs SAW. C'est une application future possible de ce travail de thèse.

Les systèmes SAW (Surface Acoustic Wave) sont nés de la découverte de White et Voltmer qui démontrent expérimentalement la possibilité de générer des ondes de Rayleigh en surface [32]. Ils obtiennent cette onde en appliquant une tension électrique alternative à des électrodes métalliques en forme de peignes interdigités déposées sur un substrat piézoélectrique.

Un dispositif SAW est composé de 2 électrodes interdigitées (appelé IDT pour Inter-digital Transducer) déposées sur un substrat monocristallin piézoélectrique (figure 1.14). En appliquant une tension aux bornes d'une électrode interdigitée, une onde de surface se forme et se propage dans le sens perpendiculaire aux doigts des IDT. La seconde électrode reçoit l'onde précédemment générée et la convertit en signal électrique. Ce type de dispositif permet donc de convertir des ondes de surface en signal électrique et inversement. Une application directe des propriétés des SAW sont les filtres électroniques. Ces filtres peuvent fonctionner à des fréquences allant de quelques dizaines de MHz à 1 GHz au moins [32].

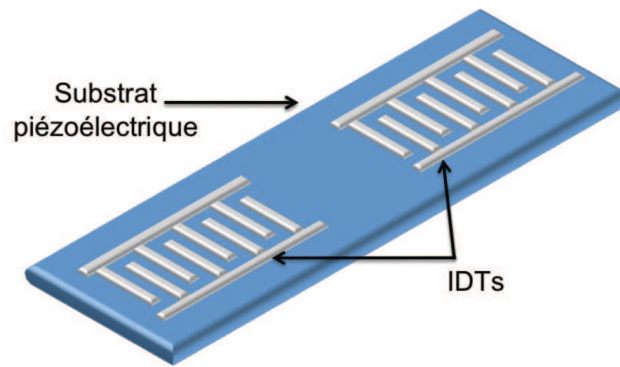


FIGURE 1.14 – Dispositifs SAW présentant deux 2 électrodes interdigitées appelées IDT

À partir des années 90, le développement des systèmes de communication nomades, en particulier les téléphones portables, nécessite une électronique légère, peu encombrante et résistante. Ce nouveau marché entraîne le développement des dispositifs SAW. On estime que la production mondiale annuelle était de l'ordre d'un milliard d'unités en 1999, et s'établissait en 2010 autour des 3 milliards de pièces [40].

Dans le même temps, un autre domaine de recherche sur les dispositifs SAW est apparu. La sensibilité des dispositifs SAW à certaines perturbations (changement de température, déformation, dépôt liquide ou gazeux) offre des perspectives très intéressantes quant à leur utilisation dans le domaine de la mesure. Il est ainsi possible de réaliser des capteurs de température, de contrainte, de pression ou encore des capteurs chimiques ou biologiques. Le schéma présenté en figure 1.15 illustre le fonctionnement d'un capteur sans fil basé sur la sensibilité des dispositifs SAW aux conditions extérieures. Dans cet exemple une onde radio est captée par une antenne reliée à des électrodes de type IDT qui la convertissent en onde acoustique de surface. Cette onde est réfléchiée par des réflecteurs puis captée par les IDT et réémise via les antennes radio. La vitesse de propagation de l'onde acoustique dépend des conditions extérieures.

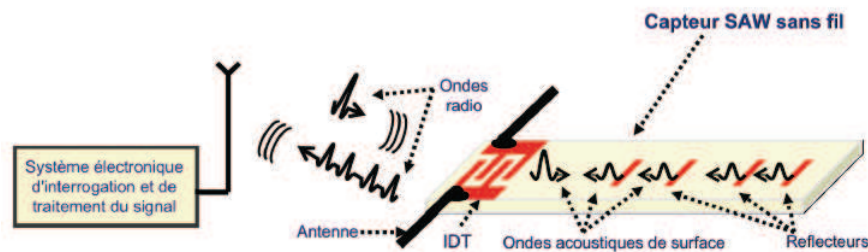


FIGURE 1.15 – Schéma de fonctionnement d'un capteur sans fil basé sur les propriétés d'un dispositif SAW [32]

Mais cette sensibilité n'est pas le seul argument des capteurs SAW. Couplés à une antenne, ils peuvent être interrogés à distance, et ce, sans aucune électronique embarquée,

ni source d'énergie, du fait de leur caractère passif. Ils offrent alors la possibilité de réaliser des mesures sans fil dans des environnements extrêmement hostiles, comme les très hautes températures, là où l'électronique actuelle, nécessaire aux capteurs sans fil conventionnels, ne peut fonctionner [32].

1.3.3 Les moteurs piézoélectriques

Un moteur piézoélectrique aussi appelé piézomoteur est un type d'actionneur qui exploite les vibrations mécaniques de matériaux piézoélectriques pour entraîner un mouvement. Plusieurs techniques existent permettant la construction de moteurs de différents types. Une classification des moteurs piézoélectriques est proposée par Mateo Bullo dans sa thèse présentée en 2005 [41], celle-ci est présentée sur la figure 1.16.

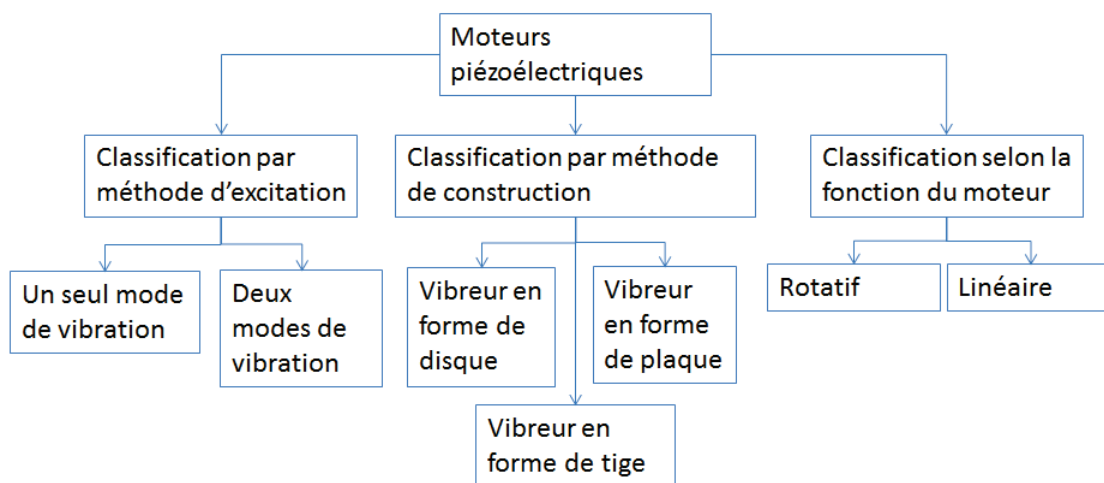


FIGURE 1.16 – Classification des moteurs piézoélectriques [41]

Un exemple de moteur linéaire est présenté sur la figure 1.17. Dans ce cas, un axe se décale en avançant ou en reculant en fonction de l'application d'un champ électrique positif ou négatif. Ce type de moteur a été utilisé par exemple pour la propulsion de train, tel de le transrapid en Allemagne. Ce moteur est décrit par l'équipe de S.H. Juna *et al* [42].

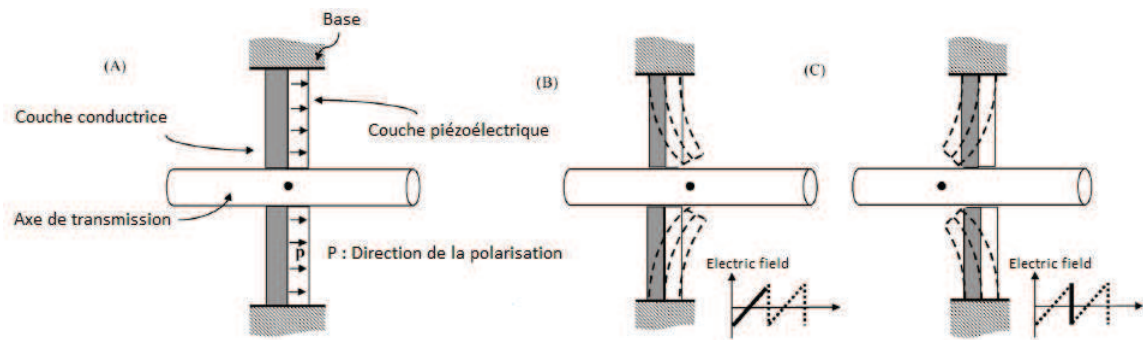


FIGURE 1.17 – Schéma représentant le fonctionnement d'un moteur piézoélectrique linéaire. L'état A est l'état au repos. L'état B correspond à l'avancée du barreau par l'augmentation lente d'un champ électrique. L'image C correspond à un recul du barreau consécutif à une diminution rapide du champ électrique [42].

1.3.4 Les dispositifs de récupération d'énergie

Les matériaux piézoélectriques sont utilisés pour des dispositifs de récupération d'énergie. De nombreux projets exploitent les mouvements d'une personne ou d'une machine pour récupérer de l'énergie. Nous citerons ici quelques unes de ces applications.

La société Nokia a déposé un brevet [43], qui vise à recharger les téléphones portables par le mouvement. Dans leur dispositif, les composants les plus lourds du téléphone ne sont pas fixés mais placés sur des rails. Des bandes de céramiques piézoélectriques faites de multiples couches sont placées à l'extrémité des rails et permettent de transformer les mouvements que subit le téléphone en électricité. Cette énergie est alors stockée dans un condensateur qui recharge ensuite la batterie du téléphone portable. Ce dispositif vise plutôt à rallonger l'autonomie du téléphone qu'à permettre la recharge complète d'un appareil.

La compagnie Orange UK a développé un t-shirt nommé "Sound Charge" (figure 1.18). Il est équipé d'un dispositif piézoélectrique permettant là encore de recharger son téléphone portable cette fois à partir de son. Le t-shirt "Sound Charge" est équipé d'un film piézoélectrique capable de capter les ondes sonores et particulièrement les basses fréquences qui génèrent plus de vibrations puisqu'elles sont moins atténuées que les fréquences sonores aiguës. Ces vibrations sont "transformées" par le film piézoélectrique en électricité qui est alors stockée dans une batterie.

Citons encore l'entreprise Pavegen system basée à Londres qui développe des dalles de sol qui récupèrent l'énergie des marcheurs. L'énergie récupérée par le dispositif piézoélectrique est stockée dans une batterie permettant l'alimentation de différents types d'appareils (figure 1.19). Le plus grand ensemble de dalles piézoélectriques se trouve en France, à l'entrée de la gare de Saint Omer dans le département du Nord Pas De Calais. Avec un passage quotidien de 5000 personnes, l'objectif est de récupérer suffisamment



FIGURE 1.18 – Le T-Shirt "Sound Charge" développé par Orange UK

d'énergie pour économiser environ 30% de la facture d'électricité de la gare.

L'ensemble de ces exemples montrent la diversité de possibilités offertes par les matériaux piézoélectriques pour récupérer de l'énergie.

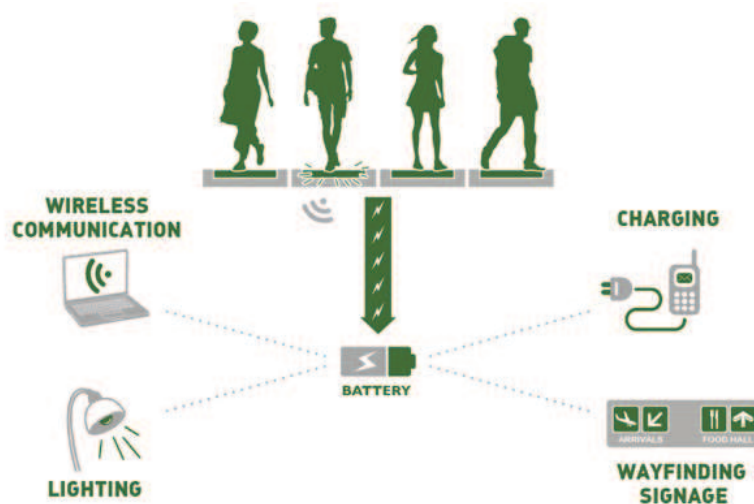


FIGURE 1.19 – Plaque de démonstration des dalles piézoélectriques de la société Pavegen et les différents usages possibles. Schéma tiré du site internet de la société Pavegen.

Chapitre 2

La langasite

Sommaire

2.1	Structure	26
2.2	La famille des langasites	31
2.3	Caractéristiques physiques et piézoélectriques de la langasite, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$	34
2.4	Synthèses de la langasite	36
2.4.1	Croissance cristalline	36
2.4.2	Synthèse de poudre par réaction à l'état solide	38
2.4.3	Synthèse de poudre par méthode Pechini	39

La langasite est le nom donné au composé de formule $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ noté LGS. Par extension, la famille des langasites représente les composés isostructuraux où les atomes de lanthane, de gallium et de silicium sont substitués par d'autres cations. Cette famille est découverte en URSS dans les années 80 et reste inconnue hors du bloc communiste jusqu'à la chute de ce dernier [44]. Notre choix de travailler avec la langasite s'explique avant tout par l'absence de plomb dans le cristal. Nous avons également noté que la langasite possède des propriétés piézoélectriques jusqu'à haute température permettant d'envisager des applications spécifiques.

2.1 Structure

La langasite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ cristallise dans le système trigonal, groupe d'espace $P321$ avec les paramètres de maille suivants : $a=8,176(4) \text{ \AA}$, $c=5,108(3) \text{ \AA}$, $V=295,7(1) \text{ \AA}^3$, $Z=1$ [45]. Ce groupe d'espace non-centrosymétrique lui confère des propriétés piézoélectriques.

La représentation du groupe $P321$, extraite des tables internationales de cristallographie est donnée en figure 2.1. Le schéma en haut à gauche montre que la structure présente un axe d'ordre 3 parallèle à l'axe \vec{c} . La structure possède également 3 axes d'ordre 2 parallèles aux directions $[100]$, $[010]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$.

Le schéma en haut à droite représente les positions générales équivalentes obtenues par l'ensemble des symétries du groupe d'espace. Il y a 6 positions équivalentes pour ce groupe ; elles sont listées au bas de la figure 2.1.

L'organisation cristalline de la langasite permet d'écrire le composé avec la formulation $A_3BC_3D_2O_{14}$. Les lettres A, B, C et D représentent les cations localisés dans différents sites cristallographiques.

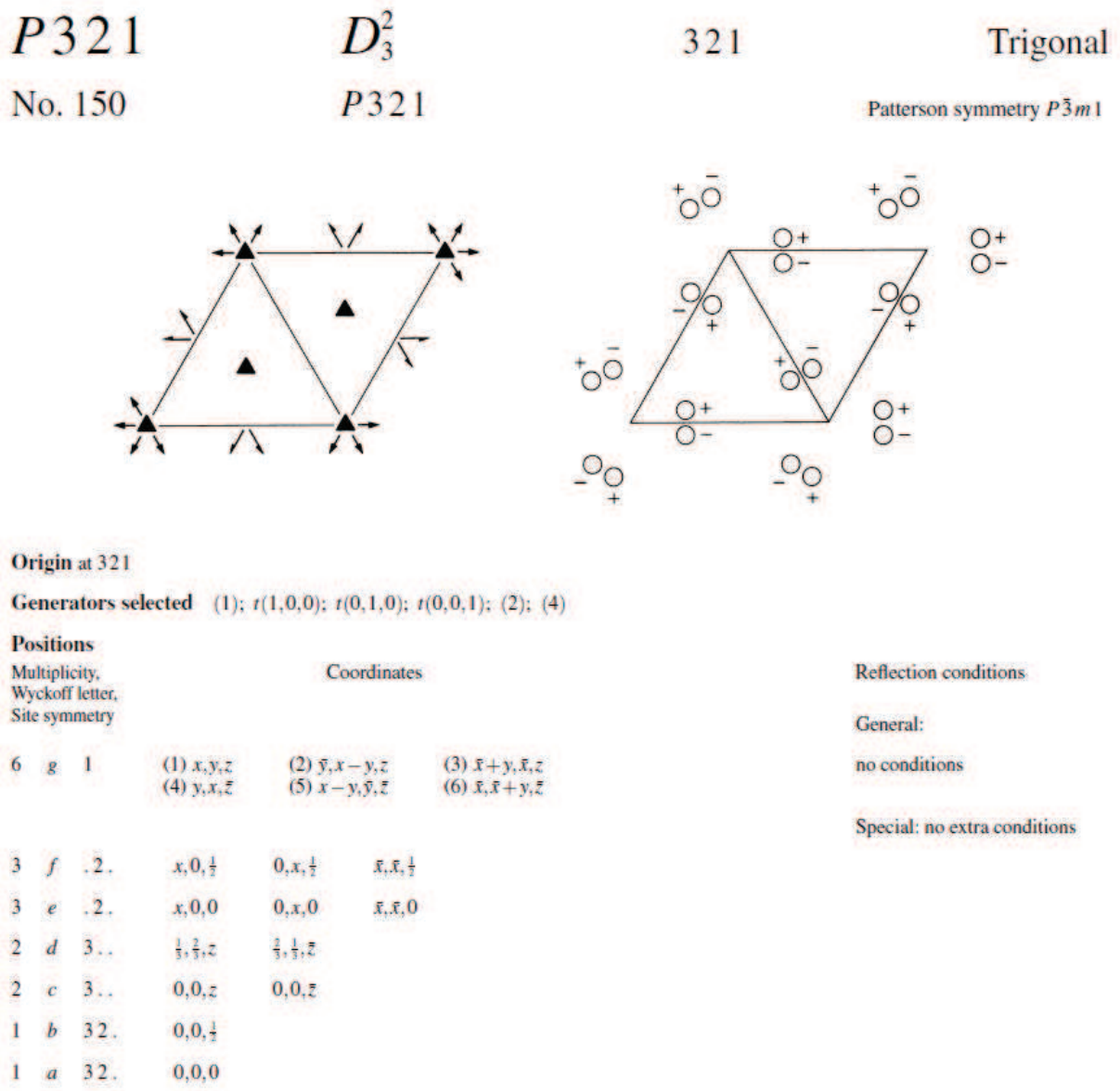
Ainsi, la lettre A correspond aux cations de lanthane (La^{3+}) situés en position spéciale 3e sur un axe 2. Les cations de lanthane possèdent un environnement décaédrique composé de 8 atomes d'oxygène.

La lettre B correspond à un cation de gallium (Ga^{3+}) situés en position 1a à l'intersection des axes 2 et 3. Les cations possèdent un environnement octaédrique constitué de 6 atomes d'oxygène.

La lettre C correspond à 3 cations de gallium (Ga^{3+}) situés en position spéciale 3f sur un axe 2. Les 3 cations de gallium possèdent chacun une coordination de 4, et sont en environnement tétraédrique.

La lettre D correspond à 2 cations, un de gallium (Ga^{3+}) et un de silicium (Si^{4+}) se partageant de façon aléatoire le site 2d. Ces cations se trouvent aussi en environnement tétraédrique.

Les polyèdres sont présentés dans la maille de la langasite sur la figure 2.2. La correspondance entre chaque lettre, atome, site et position générale est présentée dans le tableau 2.1.



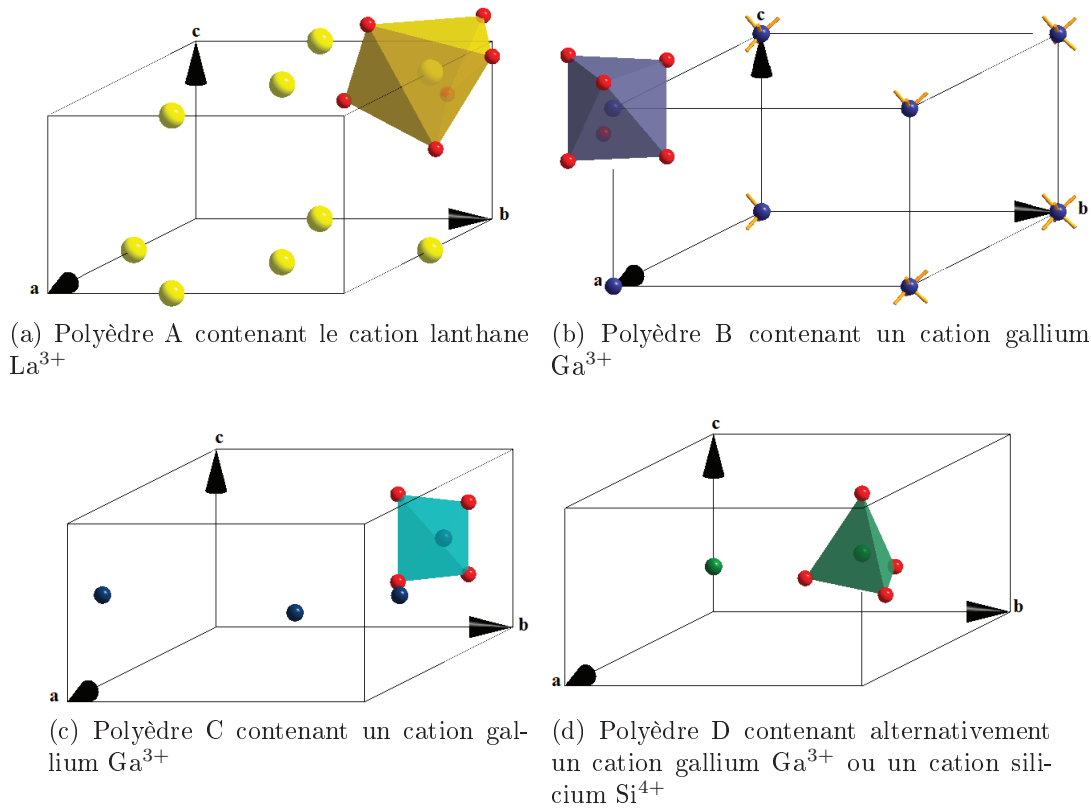
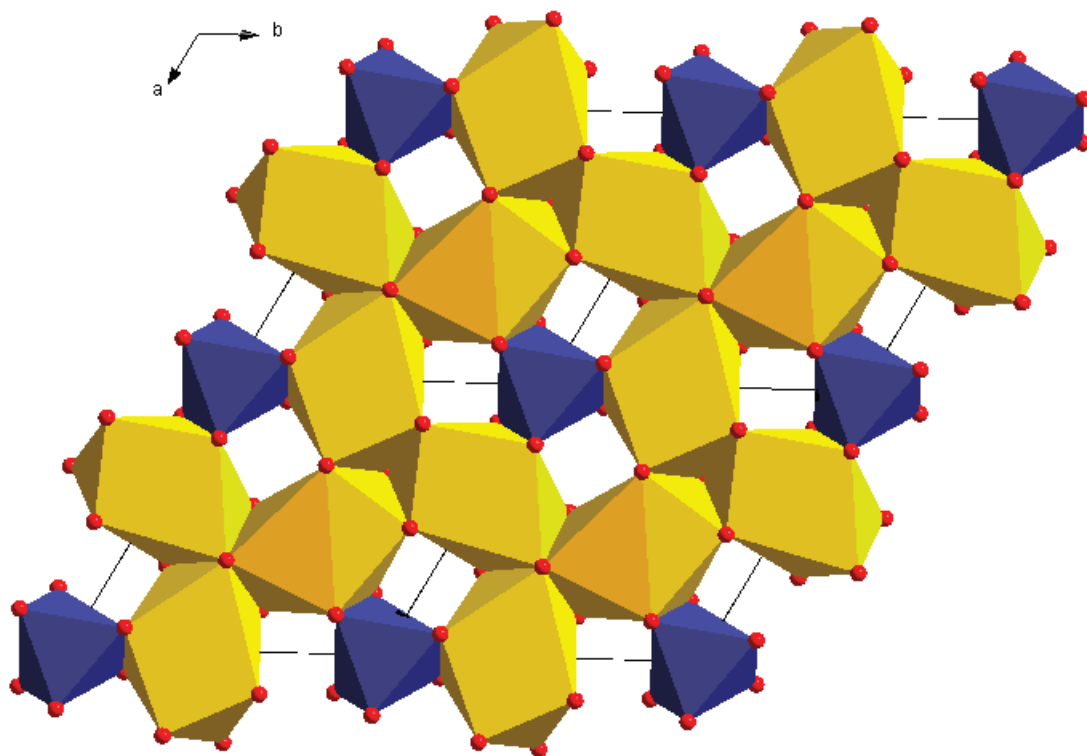


FIGURE 2.2 – Schéma représentant les différents types de polyèdre de coordination

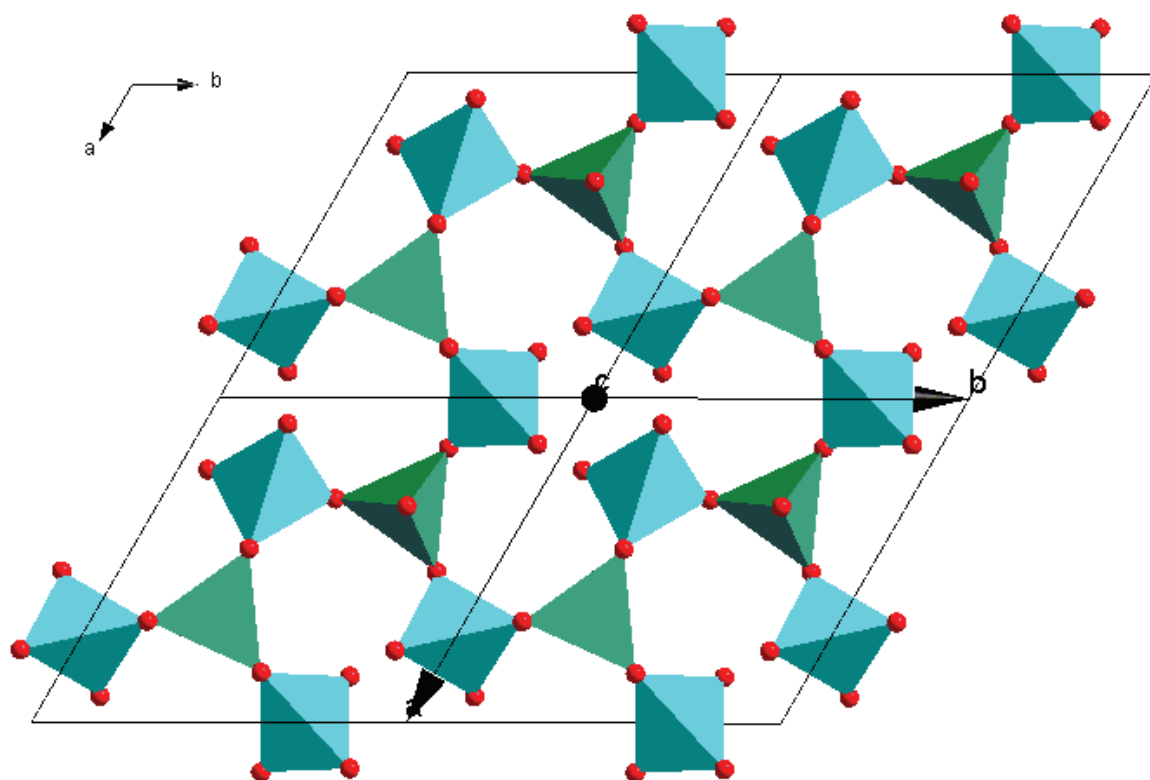
Tableau 2.1 – Positions des atomes de la langasite dans la maille cristalline $P321$ [45]

Lettre	Atome	Site	Symétrie du site	Coordonnées
A	La	3e	.2.	(0,41874, 0.0, 0.0)
B	Ga	1a	32.	(0.0, 0.0, 0.0)
C	Ga	3f	.2.	(0,76530, 0.0, $1/2$)
D	Ga, Si	2d	3..	($1/3$, $2/3$, 0,46820)
O	O_1	2d	3..	($1/3$, $2/3$, 0,80300)
O	O_2	6g	1	(0,4652, 0,3116, 0,6840)
O	O_3	6g	1	(0,2220, 0,0802, 0,2376)

La langasite possède une structure tridimensionnelle compacte ($Dx=5,713 \text{ g.cm}^{-1}$). Cette structure peut être décrite comme un empilement alternatif de feuillets selon l'axe \vec{c} et situés aux cotes $z=0$ et $z=1/2$. Ainsi un premier feuillet de polyèdres A et B se situe à $z=0$ (figure 2.3a) tandis qu'un second feuillet à $z=1/2$ contient les polyèdres C et D (figure 2.3b). La figure 2.5 présente un empilement de deux mailles. L'ensemble de la structure est représenté par la figure 2.4



(a) Feuillet composé des polyèdres A et B



(b) Feuillet composé des polyèdres C et D

FIGURE 2.3 – Feuilletts composant la langasite

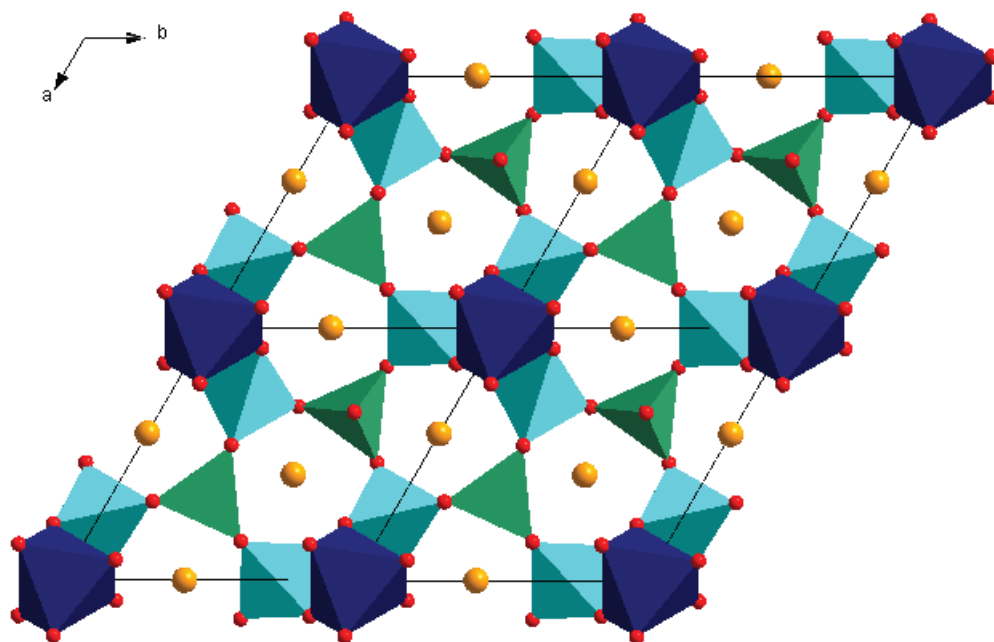


FIGURE 2.4 – Représentation d'un empilement de 2 feuillets A et B, les polyèdres du lanthane ne sont pas représentés pour faciliter l'observation

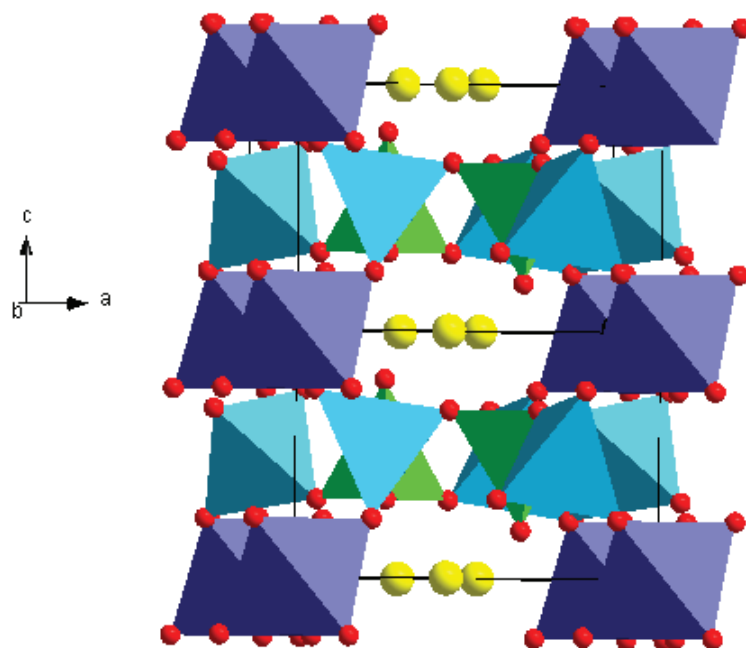


FIGURE 2.5 – Vue en perspective d'un empilement des feuillets de la langasite selon l'axe \vec{c} , les polyèdres du lanthane ne sont pas représentés pour faciliter l'observation

2.2 La famille des langasites

La famille des langasites regroupe des composés appartenant au groupe d'espace $P\ 321$ et dont l'organisation générale est $A_3BC_3D_2O_{14}$ incluant les cristaux $La_3Ga_5SiO_{14}$, $La_3Ga_{5,5}Ta_{0,5}O_{14}$ ou encore $La_3Ga_{5,5}Ta_{0,5}O_{14}$. Ces composés possèdent généralement un bon coefficient de qualité Q , une bonne stabilité en température, pas de transition de phase jusqu'à la fusion et un bon coefficient de couplage électromécanique. Ces matériaux peuvent donc se substituer au quartz pour un certain nombre d'applications [46].

Chaque cation occupant les différents sites A, B, C ou D du cristal est susceptible d'être totalement ou partiellement substitué par d'autres cations de valences identiques ou différentes. Ces modifications ont une influence sur les caractéristiques piézoélectriques de ces composés comme le montre le tableau 2.2. La langasite et le langatate dans lequel le silicium est remplacé par $1/2 Ta^V$ et $1/2 Ga^{III}$, présentent ainsi des coefficients piézoélectriques d_{ij} différents avec notamment une baisse de 10% du coefficient d_{14} entre la langasite et le langatate.

Le changement de composition du cristal induit des modifications des paramètres de maille. Les tableaux 2.3 et 2.4 présentent plusieurs compositions de langasites et leurs paramètres de maille. Les deux tableaux présentent également la nature et le diamètre des cations sur les différents sites A, B, C et D. Ainsi le volume de la maille pour la langasite $La_3Ga_5SiO_{14}$ est de $297,8 \text{ \AA}^3$. Cela correspond à 9% de plus que le volume du composé $Ca_3Al_2Ti_{1,5}Si_{2,5}O_{14}$ et 11% de moins que celui du cristal $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$.

Ces composés présentent d'autres propriétés que la piézoélectricité, et sont notamment très étudiés pour leurs propriétés optiques non linéaires [47, 48, 49]. Un autre exemple à citer concerne certains cristaux de la famille contenant des cations magnétiques tels que des terres rares et des métaux de transition. Certains matériaux de la famille de la langasite sont des composés multiferroïques : $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$. Parmi les travaux sur les langasites magnétiques citons la thèse de Karol Marty, *Études des Langasites magnétiques, de la frustration magnétique au multiferroïsme*, présentée au laboratoire en 2008 [50].

Tableau 2.2 – Comparaison des coefficients piézoélectriques des cristaux de langasite et de langatate [19, 20]

	Langasite	Langatate
	$La_3Ga_5SiO_{14}$	$La_3Ga_{5,5}Ta_{0,5}O_{14}$
$d_{11} (10^{-12} \text{ C/N})$	-6,2	-6,5
$d_{14}(10^{-12} \text{ C/N})$	5,4	4,7

Tableau 2.3 – Données cristallographiques de cristaux de la famille des langasites rangés par volume de maille décroissant

Formule chimique	Paramètres de maille			Ions occupant les différents sites et leurs rayons en pm				
	a (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)	A[8]	B[6]	C[4]	D[4]	Références
$Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$	8,539	5,2414	330,97	3Ba ²⁺ (142)	1Nb ⁵⁺ (64)	3Fe ³⁺ (64)	2Si ⁴⁺ (26)	[50][51]
$Ba_3Ga_2Ge_4O_{14}$	8,367	5,4397	329,8	3Ba ²⁺ (142)	1Ge ⁴⁺ (53)	3Ge ⁴⁺ (53)	2Ga ³⁺ (47)	[52]
$Ba_3Fe_2Ge_4O_{14}$	8,545	5,2129	329,64	3Ba ²⁺ (142)	1Fe ³⁺ (65)	1Fe ³⁺ (64) + 2Ge ⁴⁺ (39)	2Ge ⁴⁺ (39)	[53]
$Ba_3Ga_3NbSi_2O_{14}$	8,5114	5,1943	325,88	3Ba ²⁺ (142)	1Nb ⁵⁺ (64)	3Ga ³⁺ (47)	2Si ⁴⁺ (26)	[54]
$Pb_3Zn_3TeAs_2O_{14}$	8,460	5,206	322,68	3Pb ²⁺ (129)	1Te ⁶⁺ (56)	3Zn ²⁺ (60)	2As ⁵⁺ (33)	[55]
$La_3Ga_5SnO_{14}$	8,2670	5,1633	305,6	3La ³⁺ (116)	1Ga ³⁺ (62)	3Ga ³⁺ (47)	1Ga ³⁺ (47) + 1Sn ⁴⁺ (55)	[56]
$Sr_3TaGa_3Si_2O_{14}$	8,293	5,078	302,45	3Sr ²⁺ (126)	1Ta ⁵⁺ (64)	3Ga ³⁺ (47)	2Si ⁴⁺ (26)	[57]
$La_3Ga_{5,5}Ta_{0,5}O_{14}$	8,213	5,167	301,84	3La ³⁺ (116)	0.5Ta ⁵⁺ (64) + 0.5Ga ³⁺ (62)	3Ga ³⁺ (47)	2Ga ³⁺ (47)	[58]
$La_3Ga_{5,5}Nb_{0,5}O_{14}$	8,235	5,129	301,22	3La ³⁺ (116)	0.5Ga ³⁺ (62) + 0.5Nb ⁵⁺ (64)	3Ga ³⁺ (47)	2Ga ³⁺ (47)	[59]
$La_3Ga_5Zr_{0,5}Si_{0,5}O_{14}$	8,226	5,1374	301,06	3La ³⁺ (116)	0.5Zr ⁴⁺ (72) + 0.5Ga ³⁺ (62)	3Ga ³⁺ (47)	0.5Ga ³⁺ (47) + 0.5Si ⁴⁺ (26)	[60]

Tableau 2.4 – Données cristallographiques de cristaux de la famille des langasites rangés par volume de maille décroissant (suite)

Formule chimique	Paramètres de maille			Ions occupant les différents sites et leurs rayons en pm				Références
	a (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)	A[8]	B[6]	C[4]	D[4]	
<i>Sr₃Ga₂Ge₄O₁₄</i>	8,270	5,040	298,52	3Sr ²⁺ (126)	0.4Ga ³⁺ (62) + 0.6Ge ⁴⁺ (53)	1.6Ga ³⁺ (47) + 1.4Ge ⁴⁺ (39)	2Ge ⁴⁺ (39)	[61]
<i>La₃Ga_{5.75}Mo_{0.25}O₁₄</i>	8,200	5,123	298,32	3La ³⁺ (116)	0.75 Ga ³⁺ (62) + 0.25Mo ⁶⁺ (59)	3Ga ³⁺ (47)	2Ga ³⁺ (47)	[62]
<i>La₃Al_{1.9}Ga_{3.1}SnO₁₄</i>	8,2101	5,106	298,06	3La ³⁺ (116))	1Sn ⁴⁺ (69)	2.2Ga ³⁺ (47) + 0.8Al ³⁺ (39)	1.1Al ³⁺ + 0.9Ga ³⁺ (47)	[56]
<i>La₃Ga₅GeO₁₄</i>	8,204	5,109	297,8	3La ³⁺ (116)	1Ga ³⁺ (62)	3Ga ³⁺ (47)	1Ga ³⁺ (47) + 1Ge ⁴⁺ (47)	[63]
<i>La₃Ga₅SiO₁₄</i>	8,176	5,108	295,71	3La ³⁺ (116)	1Ga ³⁺ (62)	3Ga ³⁺ (47)	1Ga ³⁺ (47) + 1Si ⁴⁺ (26)	[45]
<i>Nd₃Ga₅SiO₁₄</i>	8,062	5,062	284,93	3Nd ³⁺ (111)	1Ga ³⁺ (62)	3Ga ³⁺ (47)	1Ga ³⁺ (47) + 1Si ⁴⁺ (26)	[64]
<i>Ca₃Ga₃TaSi₂O₁₄</i>	8,112	4,9862	284,16	3Ca ²⁺ (112)	1Ta ⁵⁺ (74)	3Ga ³⁺ (47)	2Si ⁴⁺ (26)	[65]
<i>Ca₃Ga₂Ge₄O₁₄</i>	8,075	4,9724	280,79	3Ca ²⁺ (112)	0.5Ga ³⁺ (62) + 0.5Ge ⁴⁺ (53)	1.5Ga ³⁺ (47) + 1.5Ge ⁴⁺ (39)	2Ge ⁴⁺ (39)	[66]
<i>Na₂CaGe₆O₁₄</i>	8,180	4,836	280,24	2Na ⁺ (118) + 1Ca ²⁺ (112)	1Ge ³⁺ (53)	3Ge ³⁺ (39)	2Ge ³⁺ (39)	[67]
<i>Ca₃Al₂Ti_{1.5}Si_{2.5}O₁₄</i>	7,943	4,930	269,37	3Ca ²⁺ (112)	1Ti ⁴⁺ (61)	0.5Ti ⁴⁺ (42) + 0.5Si ⁴⁺ (26) + 2Al ³⁺ (39)	2Si ⁴⁺ (26)	[68]

2.3 Caractéristiques physiques et piézoélectriques de la langasite, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$



FIGURE 2.6 – Cristal de langasite présenté sur le site internet du fabricant de langasite FOMOS

La langasite est un cristal (figure 2.6), dont les propriétés mécaniques et piézoélectriques sont présentées dans le tableau 2.5. Sa température de fusion de 1470°C est élevée. Elle ne présente aucune transition de phase avant la fusion ce qui laisse envisager des applications à haute température [69]. La langasite possède des coefficients piézoélectriques (d_{ij}) faibles comparés aux céramiques PZT. Néanmoins son

facteur de qualité (Q) très grand, permet des applications intéressantes pour des capteurs SAW (Surface Acoustic Wave) et BAW (Bulk Acoustic Wave) [33].

Rappelons le tenseur piézoélectrique de la langasite (équation 2.1) :

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

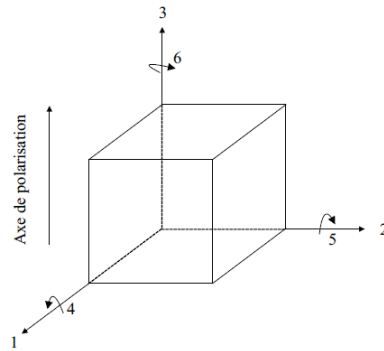


FIGURE 2.7 – Notation du système utilisé pour les indices piézoélectriques

Les 3 lignes de la matrice correspondent au 3 directions 1, 2 et 3 du champ électrique appliqué. Les 3 premières colonnes correspondent aux directions 1, 2 et 3 de la déformation mécanique et les 3 dernières colonnes correspondent aux axes 4, 5 et 6 de cisaillement respectivement autour des axes 1, 2 et 3. De cette matrice on peut donc déduire par exemple qu'une pression mécanique selon les axes 1 (par le coefficient d_{11}), 2 (par le coefficient $-d_{11}$) ou une force de cisaillement autour de l'axe 1 (par le coefficient d_{14}) entraîne par l'effet piézoélectrique direct une tension selon l'axe 1. Aussi, une tension

appliquée selon l'axe 2 produit par l'effet piézoélectrique indirecte une force de cisaillement respectivement autour des axes 2 (via le coefficient $-d_{14}$) ou 3 (via le coefficient $-d_{11}$).

La résistance électrique du matériau est très élevée ce qui peut poser problème pour un certain nombre d'analyses telle que la microscopie électronique à balayage ou bien les mesures piézoélectriques par méthode de Berlincourt.

Tableau 2.5 – Caractéristiques physiques et piézoélectriques de la langasite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ [45] [19] [20]

	$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$
Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	1470
Résistance électrique ($\Omega\cdot\text{m}$)	10^{10} à 25°C ; 10^5 à 600°C
Coefficient piézoélectrique (10^{-12} C/N)	$d_{11} = -6,2$; $d_{14} = 5,4$
Coéfficient de couplage électromécanique	$k_{12} = 0,16$; $k_{26} = 0,134$
Facteur de qualité Q	20600
Densité (g/cm^3)	5,74
Dureté (Mohs)	6,6

2.4 Synthèses de la langasite

La croissance monocristalline de la langasite est bien connue. Il est possible d'acheter des monocristaux de langasite dans le commerce à différents industriels (FOMOS en Russie, Mitsubishi au Japon ou St Gobain en France) [22].

2.4.1 Croissance cristalline

La croissance cristalline par la méthode de Czochralski est une technique permettant la formation de monocristaux de grande dimension. La technique consiste à tirer très lentement un germe monocristallin de langasite placé à l'interface d'un bain de matériau fondu. La croissance du monocristal se fait en conservant la même orientation cristalline.

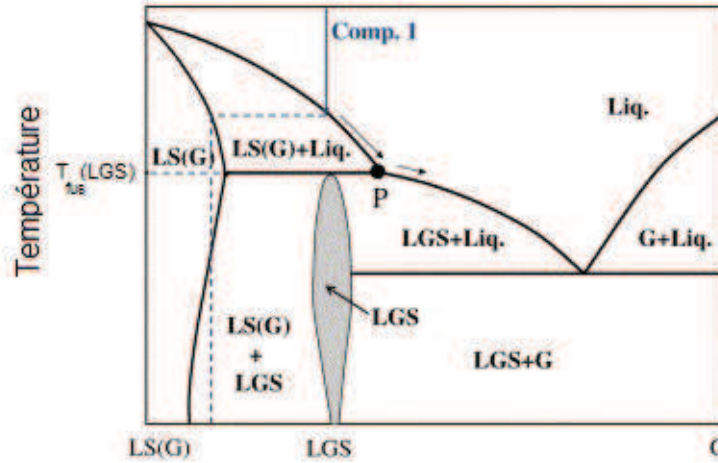


FIGURE 2.8 – Diagramme de phase présentant le caractère non congruent de la langasite, d'après [70]. G correspond à l'oxyde de gallium, LGS correspond à la langasite et LS(G) correspond à $\text{La}_{14}\text{Ga}_x\text{Si}_{9-x}\text{O}_{39-x/2}$

$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ a d'abord été décrit comme congruent [71], mais il a ensuite été démontré que ce matériau a une fusion non congruente [70][72]. Le diagramme de phase présenté en figure 2.8 permet de se rendre compte du caractère non congruent de la langasite. En effet, on observe que la fusion de la langasite conduit à la formation de LS(G) et d'un liquide. Notons également qu'une phase liquide, dont la composition stœchiométrique correspond à celle de la langasite, cristallise en se refroidissant en un mélange de phase LGS+LS(G).

La technique de croissance de Czochralski, utilisant un germe de cristal permet néanmoins une croissance cristalline de la langasite. On parle alors de croissance par pseudo Czochralski.

Le protocole de la synthèse débute par la formation d'un mélange de La_2O_3 , Ga_2O_3 et SiO_2 . La quantité de matière doit être en quantité stœchiométrique par rapport à la langasite [70, 72] ou bien avec un léger excès de gallium (0,1%) pour compenser son évaporation pendant la synthèse [73]. L'atmosphère utilisée pendant la synthèse est composée

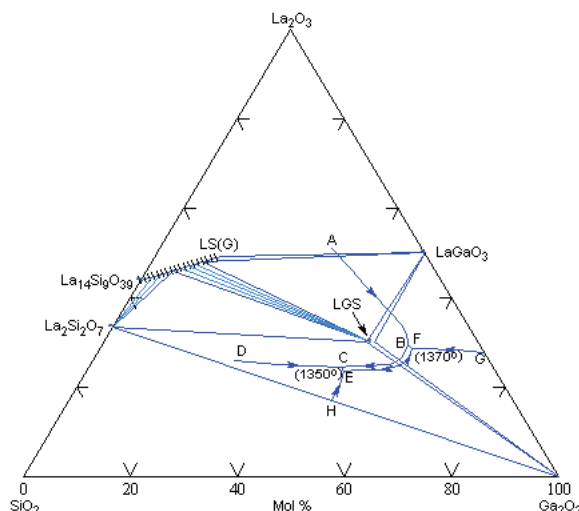


FIGURE 2.9 – Diagramme ternaire de la langasite[74]

d'un gaz inerte (N₂ ou Ar) additionnée de 1 à 3% d'oxygène permettant une limitation de l'évaporation du gallium. La température de travail se situe quelques degrés en dessous de la température de fusion de la langasite (quelques degrés sous 1470°C). Le germe de cristal utilisé pour la croissance est tiré à une vitesse de retrait comprise entre 0,5 et 3 mm par heure et à une vitesse de rotation de 5 à 40 tours par minute. Ces 2 paramètres doivent rester constants pendant toute la croissance. La figure 2.9 présente un diagramme ternaire de La₂O₃, Ga₂O₃ et SiO₂. On peut observer le point précis où la stœchiométrie de langasite est obtenue et constater que le moindre écart de stœchiométrie entraîne la formation de phase binaire tel que LaGaO₃ dans le cas d'un déficit de lanthane ou bien de gallium.

Cette méthode permet la formation de cristaux de langasite. Elle nécessite de travailler à haute température (quelques degrés en dessous de 1470°C), et de contrôler parfaitement les paramètres de croissance (stœchiométrie, taux d'oxygène, vitesse de retrait et de rotation) : le moindre écart entraîne des défauts structuraux. La couleur de la langasite est un premier indice de la qualité d'un cristal obtenu. Néanmoins une mesure de spectrométrie IR est le meilleur indicateur de la qualité structurale et donc de ses propriétés physiques [22].

Le procédé de Bridgman-Stockbarger, ou méthode de Bridgman verticale est une autre méthode de croissance de cristaux monocristallins. La croissance de la langasite par ce procédé est décrite dans la littérature [75, 76, 77]. Les précurseurs oxydes sont placés dans une ampoule scellée avec un germe de monocristal de langasite. L'ampoule est ensuite

chauffée dans un four avec un gradient de température vertical de $10^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ avec les hautes températures en haut de l'ampoule (à 1500°C) et les basses températures en bas de l'ampoule. L'ampoule est ensuite lentement tirée vers le bas (1 mm/h) de la zone chaude vers la zone froide, afin de provoquer la cristallisation. L'ampoule est ensuite brisée pour récupérer le cristal de langasite. L'un des intérêts de cette méthode est son coût de l'ordre de 30% inférieur à une croissance par Czochralski [75]. Le principal problème de cette technique est le contact entre l'ampoule et la surface du cristal pendant sa croissance qui entraîne la formation de petits défauts de volume dans le cristal [75].

2.4.2 Synthèse de poudre par réaction à l'état solide

La synthèse par voie solide consiste à former un composé à partir de poudres de précurseurs oxydes : La_2O_3 , Ga_2O_3 et SiO_2 . Les précurseurs sont broyés finement puis compactés en forme de pastille. Un traitement thermique à haute température permet ensuite une réaction en phase solide entre les précurseurs.

La synthèse de poudre de langasite par réaction solide est présentée dans la littérature, notamment dans la thèse de Khalid Ouzaouit de l'Université du Sud Toulon Var en 2008 [78]. Le traitement thermique validé pour l'obtention de la langasite pure est composé de 2 étapes. La première étape est un traitement de 5 heures à 950°C ce qui permet de limiter la volatilisation de la phase Ga_2O_3 . La seconde étape correspond à un traitement à 1200°C pendant 6 heures. Le protocole ne précise pas le type d'atmosphère utilisé pendant la synthèse, cela signifie sans doute que le traitement est réalisé sous air.

Un certain nombre de composés de la famille de la langasite étudiés pour leurs propriétés magnétiques est produit par cette méthode [50] : $\text{Pr}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{Sm}_3\text{Ga}_2\text{Al}_3\text{SiO}_{14}$ et $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$. Les traitements thermiques décrits montrent une température de palier maximum comprise entre 1150°C et 1400°C sur une durée allant de 7 à 120 heures.

2.4.3 Synthèse de poudre par méthode Pechini

La synthèse de poudre de langasite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ par une méthode de chimie douce est décrite dans la littérature. La langasite est dopée à l'euprasiu et à l'erbium pour des applications de luminescence [79]. La méthode de synthèse employée est dérivée de la méthode Pechini basée sur l'utilisation d'acide citrique comme complexant. Les nitrates, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ sont solubilisés dans l'éthylène glycol avant l'ajout d'acide citrique. Les proportions utilisées entre les différents cations métalliques / éthylène glycol / acide citrique sont 1 / 2 / 20. Le TEOS est ensuite ajouté dans les proportions adéquates dans le mélange agité à 60°C. Un chauffage à 80°C permet l'hydrolyse du TEOS. Un chauffage à 130°C conduit à l'évaporation de l'eau et entraîne une polyestérification entre l'éthylène glycol et les fonctions carboxylates non coordonnées. La cristallisation de la langasite débute à 750°C et se poursuit jusqu'à 1000°C. La formation de l'impureté LaGaO_3 est montrée à partir de 1000°C.

D'autres poudres de composés de la famille de la langasite sont produites par la méthode Pechini telles que la poudre de $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ [80], de $\text{La}_3\text{Al}_{5,5}\text{Nb}_{5,5}\text{O}_{14}$ [81, 82] ou encore $\text{La}_3\text{Al}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ [83].

Chapitre 3

Les couches minces piézoélectriques

Sommaire

3.1	Les méthodes de dépôt	42
3.1.1	Les dépôts par méthodes physiques	42
3.1.2	Les dépôts par voies chimiques	43
3.2	Exemples de couches minces piézoélectriques . . .	46
3.2.1	Les couches céramiques orientées	46
3.2.2	Les couches épitaxiées	47
3.3	Les couches minces de langasite	48
3.3.1	Homo-épitaxie	48
3.3.2	Dépôt sur silicium	48
3.3.3	Dépôt sur oxyde de magnésium	50
3.3.4	Dépôts sur spinelle	52

Dans cette partie nous développerons les méthodes de dépôt concernant les couches minces par des méthodes physiques et par voie chimique. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux méthodes par voie sol-gel que nous avons utilisées au cours de ce travail. Nous présenterons ensuite quelques exemples de films piézoélectriques. Puis nous nous intéresserons aux couches minces de langasite.

3.1 Les méthodes de dépôt

L'objectif de cette partie est de faire un point sur les techniques de dépôt les plus répandues. Nous distinguerons ici les techniques de dépôts par voie physique et les techniques de dépôts par voie chimique.

3.1.1 Les dépôts par méthodes physiques

Les techniques de dépôt par méthodes physiques sont nombreuses. Nous ne présentons ici que quelques techniques de dépôt décrites dans la littérature pour déposer des couches minces piézoélectriques. Nous commencerons par présenter les techniques de dépôt par ablation laser et par pulvérisation cathodique. Nous traiterons ensuite des dépôts par évaporation. Les 3 techniques précédemment citées forment l'ensemble des techniques de dépôt dit par PVD (physical vapor deposition). Nous finirons par présenter l'épitaxie par jets moléculaire.

- Les techniques de dépôt par ablation par laser pulsé ou par pulvérisation cathodique (sputtering) ont des principes relativement proches. Dans les 2 cas, la couche mince est formée à partir d'une cible du matériau. La cible et le substrat à recouvrir sont placés dans une chambre sous vide poussé. Dans le cas d'un dépôt par laser pulsé, un laser à haute énergie est focalisé sur la cible du matériau à déposer, un plasma de matière se forme au dessus de la cible. Les espèces se déposent sur le substrat placé en vis-à-vis de la cible. Dans le cas d'un dépôt par pulvérisation, c'est un plasma froid formé par l'application d'un champ électrique dans une atmosphère raréfiée qui permet d'arracher des particules de la cible. Dans tous les cas une couche mince vient alors se former par condensation des espèces sur le substrat [84, 85].

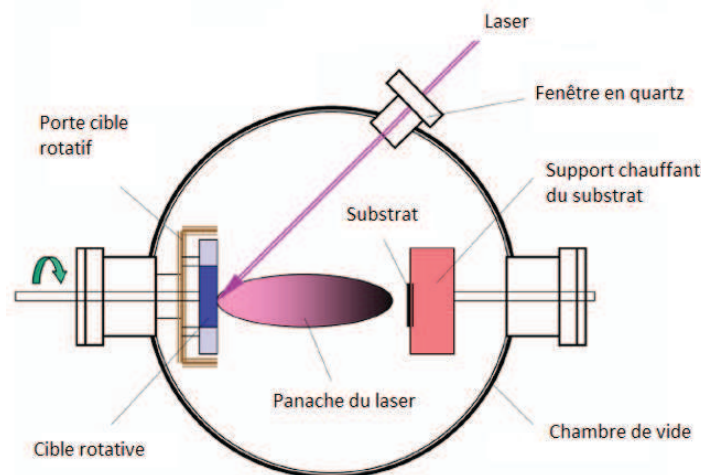


FIGURE 3.1 – Schéma représentatif du fonctionnement d'une technique de déposition par laser pulsé [84]

- Le dépôt par évaporation consiste à évaporer un matériau en le chauffant sous vide. La vapeur du matériau va alors se condenser sur le substrat. Il apparait que l'adhérence de la couche sur le substrat est dans le cas d'un dépôt par évaporation moins bonne que pour un dépôt par ablation par laser pulsé [86].
- L'épitaxie par jets moléculaires ou MBE (Molecular Beam Epitaxy) est une technique consistant à envoyer un ou plusieurs jets moléculaires vers un substrat sélectionné pour réaliser une croissance épitaxiale. Il s'agit d'une technologie ultra-vide ($P < 10^{-6}$ mbar) basée sur l'évaporation de constituants placés dans des cellules de Knudsen. Le principal avantage de cette méthode repose sur le contrôle en temps réel de la croissance. La vitesse de dépôt est généralement d'une couche atomique par seconde [87].

3.1.2 Les dépôts par voies chimiques

Nous présenterons ici brièvement les techniques de dépôts en phase vapeur regroupées sous l'acronyme CVD (Chemical Vapor Deposition). Nous aborderons ensuite les dépôts de solutions précurseurs par des méthodes de dip ou spin coating que nous avons utilisées au cours de ce travail.

- Dans un procédé CVD typique, le substrat est exposé à des précurseurs en phase gazeuse. Ils réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour former un dépôt. Généralement, des sous-produits de réactions également en phase gazeuse, sont évacués par le flux gazeux qui traverse en continu la chambre de réaction. L'ensemble des techniques de CVD est regroupé dans un handbook [88]. Citons par exemple la MOCVD, utilisant des précurseurs organométalliques ou bien la PECVD, pour laquelle l'utilisation d'un plasma froid permet d'activer la réactivité des précurseurs et d'accélérer ou de permettre la réaction.
- Le *spin coating*, ou “enduction centrifuge” en français, est une méthode consistant à déposer une quantité limitée de solution contenant des précurseurs sur un substrat. Une rotation très rapide entraîne, par effet centrifuge, l'excès de liquide vers l'extérieur, et il reste finalement un film mince sur le substrat (figure 3.2). C'est une méthode de dépôt qui permet de travailler avec de très faibles quantités de produit à déposer. Les paramètres à optimiser pour cette méthode sont l'accélération du plateau, la vitesse de rotation du plateau, le temps de rotation, la viscosité du liquide déposé, la température et l'atmosphère. Cette technique permet facilement de réaliser le dépôt sous atmosphère contrôlée. Le spin coating est parfaitement adapté pour des dépôts sur substrat carré ou circulaire.



FIGURE 3.2 – Schéma présentant le principe de dépôt par spin-coating

- Le dip coating est une méthode simple qui consiste à plonger un substrat dans un liquide contenant des précurseurs. Un retrait du substrat à vitesse constante et à angle constant permet de former un film mince (figure 3.3). Dans ce cas, les paramètres à contrôler sont la viscosité de la solution, l'angle de retrait et la vitesse de retrait ; soit 3 paramètres au maximum et 2 dans la plupart des cas puisque l'angle est imposé par le retrait qui est en général vertical. Le dip coating est la méthode de dépôt la mieux adaptée pour des substrats rectangulaires ou sous forme de ruban.

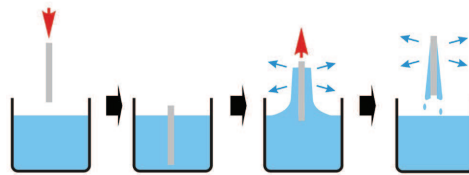


FIGURE 3.3 – Schéma présentant le principe de dépôt par dip-coating

- L'épitaxie en phase liquide (LPE) est une méthode permettant de faire croître un cristal sur un substrat solide. Cette méthode consiste à dissoudre le composé à déposer dans un matériau. Ce matériau servant de "solvant" doit posséder une température de fusion inférieure à celle du composé à déposer. Ainsi le matériau à déposer peut cristalliser à une température à laquelle le solvant reste liquide. En trempant un substrat en rotation dans le bain (figure 3.4) à une température légèrement inférieure à la température de fusion du composé à déposer, on fait croître rapidement une couche.

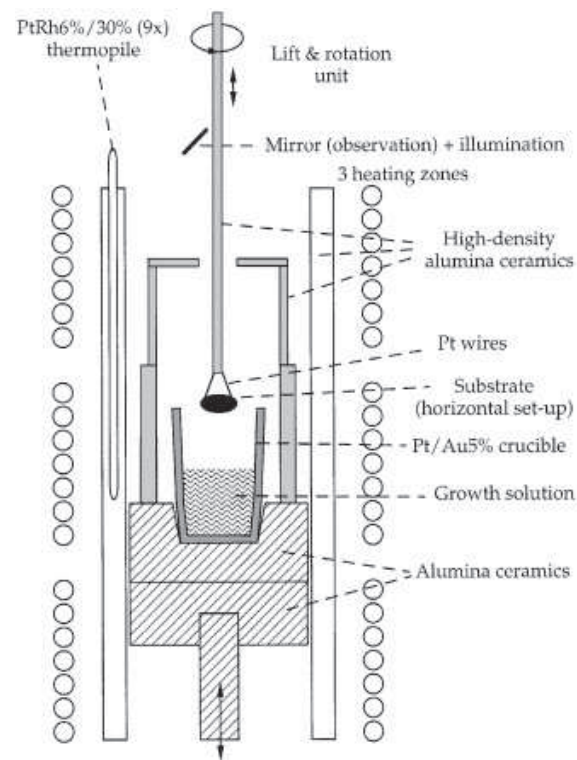


FIGURE 3.4 – Schéma représentatif d'un montage pour une épitaxie en phase liquide[89]

3.2 Exemples de couches minces piézoélectriques

Les exemples de couches minces piézoélectriques sont divers tant par les matériaux déposés que par les techniques de dépôts utilisées. Nous ferons la distinction entre les couches minces céramiques, le cas le plus courant, et les couches épitaxiées ou monocristallines qui correspondent au cas idéal. Nous présenterons dans cette partie ces deux types de films minces.

3.2.1 Les couches céramiques orientées

Les couches piézoélectriques sont dans la plupart des cas des couches céramiques. Cela signifie que la couche est composée de grains, chaque grain correspondant à un domaine cristallin distinct de ses voisins. Comme dans le cas des matériaux massifs, les couches minces de céramiques ne sont pas intrinsèquement piézoélectriques. Il faut une certaine polarisation des grains du matériau pour observer des propriétés piézoélectriques.

C'est la technique de polarisation de la couche qui permet, comme pour les matériaux massifs, de polariser les grains composant la couche. La polarisation des grains se fait par application d'un champ électrique à haute température. En contraignant une croissance des grains dans une direction précise on s'assure que la direction choisie présente des caractéristiques intéressantes. La formation de couches minces de PZT par une technique hydrothermale est par exemple décrite [35]. L'orientation des domaines ferroélectriques de la couche déposée sur titane est induite par une polarisation perpendiculaire au support.

La qualité cristalline du substrat permet également une reprise de la croissance orientée d'une couche. Si la correspondance entre les paramètres de maille du substrat et de la couche est suffisante on obtient une organisation. L'orientation est alors déterminée uniquement par celle du substrat. Dans certains cas la croissance permet la formation d'une couche présentant une orientation préférentielle, comme par exemple la croissance d'une couche de BaTiO_3 [90]. Le substrat utilisé est formé d'un empilement $\text{LaNiO}_3/\text{Pt}/\text{TiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$. La couche supérieure de LaNiO_3 est orientée selon (100). La croissance de BaTiO_3 , déposé par spin coating permet après traitement thermique d'obtenir une couche orientée préférentiellement selon (100). La formation d'une couche mince de ZnO présentant une forte orientation des plans (001) sur un substrat de Phynox (alliage à base de nickel, chrome et cobalt) est un autre exemple présenté dans la littérature [91]. Le substrat est décrit comme étant souple et bio-compatible. La couche de ZnO est déposée sur ce substrat par pulvérisation cathodique.

Dans le cas où toutes les cristallites composant la couche mince de céramique possèdent une orientation unique dans la direction perpendiculaire au substrat on parle alors de film texturé. C'est par exemple le cas d'une couche de PZT déposée par pulvérisation cathodique [92]. Il est observé une parfaite texture (100) de PZT, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})$, sur

substrat Pt (111). Une étude montre l'influence de la nature de la couche sur l'orientation de la texture [93]. Il est démontré que la texture de PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})$) déposé par pulvérisation cathodique sur Pt (111) dépend de la valeur de x . Ainsi la texture se fait selon (111) si $x=0,6$ et selon (001) si $x=0,54$.

3.2.2 Les couches épitaxiées

Les couches épitaxiées sont des couches céramiques où les cristallites composant le film sont bi-texturées, c'est-à-dire orientées à la fois dans le plan perpendiculaire au substrat et dans le plan parallèle au substrat. Une couche monocristalline correspond au cas idéal, où le film est composé d'un seul monocristal.

On trouve dans la littérature des couches minces épitaxiées dont la structure cristalline est très proche de celle du substrat. C'est le cas par exemple du travail présenté dans la littérature [94]. Une couche de BiFeO_3 est déposée sur un substrat de SrTiO_3 (001). L'épitaxie de la couche se fait par reprise de croissance sur le substrat selon la même direction [001].

Plusieurs exemples d'épitaxie d' AlN sont rapportés dans la littérature. Plusieurs techniques de dépôt peuvent être utilisées pour former des couches minces de nitrure d'aluminium, telles que la MBE, le dépôt par laser pulsé ou encore la MOCVD [32]. La méthode de laser pulsé demande l'utilisation d'une cible céramique chère et fragile. La MBE ou la MOCVD nécessite le chauffage du substrat, cela peut poser problème selon le type de substrat utilisé. C'est pourquoi la méthode de dépôt généralement utilisée est la pulvérisation cathodique réactive, utilisant une cible d'aluminium et une atmosphère contenant du diazote [32, 95]. Un dépôt d' AlN texturé selon (002) sur un substrat de Ti (002) est rapporté [95]. La même direction d'épitaxie d' AlN (002) est rapportée sur un substrat de saphir (0001) dans la thèse de T. Aubert [32].

3.3 Les couches minces de langasite

Dans cette partie nous présentons les différentes méthodes de synthèse de couches minces de langasite rapportées dans la littérature. Les propriétés piézoélectriques des couches de langasite ont pour principale application envisagées des dispositifs SAW et BAW [89, 96, 97, 98]. D'autres applications basées sur les propriétés de photoluminescence de la langasite sont rapportées dans la littérature [99, 100].

Il existe plusieurs références traitant de la formation de couches minces de langasite. Pour cette partie nous commencerons par parler de dépôt de langasite sur langasite. Nous aborderons ensuite successivement des dépôts de langasite sur spinelle puis sur MgO et pour finir par les dépôts sur silicium .

3.3.1 Homo-épitaxie

L'homo-épitaxie consiste à déposer un matériau sur un matériau de même nature. Il s'agit donc ici de réaliser un dépôt de langasite sur un substrat de langasite. La méthode employée pour faire ce dépôt est une épitaxie en phase liquide [89]. Le protocole consiste à dissoudre la langasite dans un flux à haute température, et à plonger un substrat de langasite dans le mélange pour former la couche mince de langasite. Les flux utilisés sont souvent des mélanges à base d'oxyde de plomb (PbO). Un système $PbO : Bi_2O_3$ avec un rapport molaire 3 : 1 est rapporté [97]. Pour éviter des substitutions La^{3+} et Bi^{3+} , un système $PbO : PbO_2$ avec un rapport massique 75 : 1 est présenté [89]. La langasite est dissoute dans ce mélange avec une proportion massique comprise entre 15 et 20%. Le mélange fondu est préparé en plusieurs étapes de chauffage allant jusqu'à 1150 °C permettant l'obtention d'un liquide homogène. Le dépôt est finalement réalisé autour de 900 °C. Le substrat de langasite utilisé possède une surface orientée (2 $\bar{1}$ 0), la croissance de la couche de langasite reprend cette même orientation. Les travaux de Klemenž correspondent à une recherche fondamentale [89].

3.3.2 Dépôt sur silicium

Les substrats de silicium sont très utilisés notamment dans le domaine de l'électronique. Il est rapporté dans la littérature deux types de dépôts de langasite sur silicium. Le silicium cristallise dans le système cubique, groupe d'espace cubique $Fd-3m$. Des travaux de dépôt de couches minces de langasite sur silicium visent des applications dans le domaine des SAW et des BAW [96]. Une autre étude travaille à la réalisation de couches minces photoluminescentes [100].

Un premier dépôt de langasite est réalisé par voie sol-gel utilisant un substrat de silicium (111) [100]. Le dépôt est réalisé par spin coating, à partir d'une solution à base

de précurseurs chlorures. Après un traitement thermique à 1200°C, la couche de langasite obtenue est une couche texturée selon (110) comme le montre le diffractogramme reproduit figure 3.5.

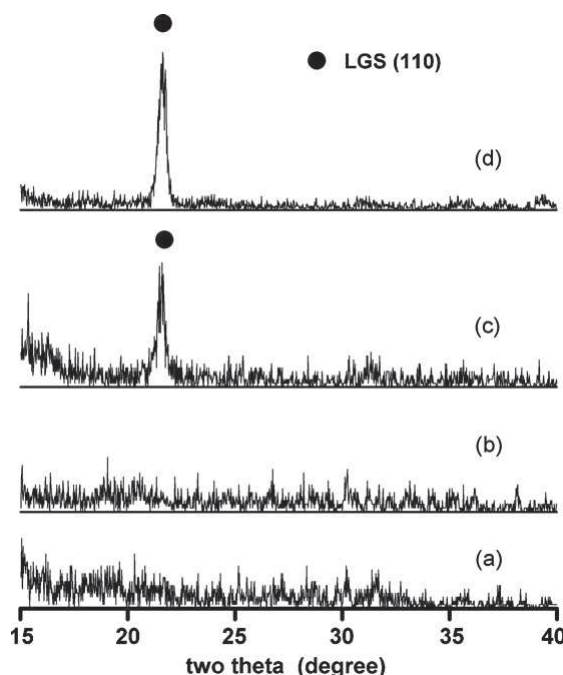


FIGURE 3.5 – Diagrammes DRX (λ $\text{CuK}\alpha 1$) en mode θ - 2θ d'un film mince de langasite déposé sur Si (100) recuite à différentes température : (a) après déposition ; (b) à 1100°C pendant 5 h ; (c) à 1200°C pendant 5 h ; (d) à 1300°C pendant 5 h [100].

Un autre dépôt réalisé par ablation laser permet un dépôt de langasite sur Si (100) [96]. Dans ce cas spécifique, la cible utilisée est une cible de langasite monocristalline. L'atmosphère de l'enceinte de dépôt est un vide secondaire à 5 mPa, auquel on ajoute ensuite du dioxygène à une pression partielle de 20 Pa. Le substrat est maintenu à 400°C pendant les 30 minutes de dépôt. Après le dépôt, le film de langasite est cristallisé et la couche peut être analysée. La couche de langasite décrite alors est polycristalline ayant une orientation préférentielle des plans (220) et (300) comme le montre le diffractogramme présenté figure 3.6.

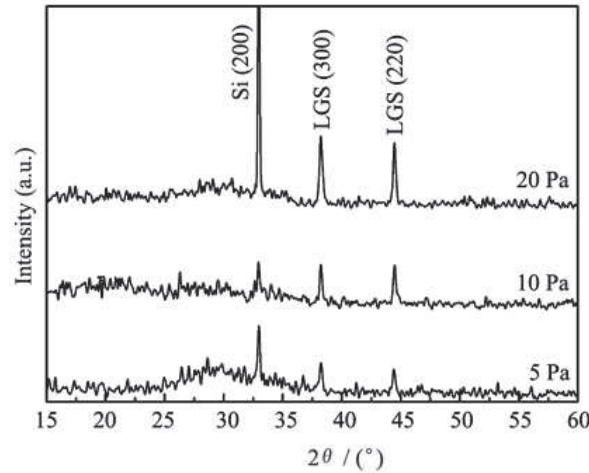


FIGURE 3.6 – Diagrammes DRX (λ $\text{CuK}\alpha 1$) en mode θ - 2θ d'un film mince de langasite recuit sous pression partielle d'oxygène [96].

3.3.3 Dépôt sur oxyde de magnésium

Des travaux sur MgO en vue de réaliser des couches minces de langasite photoluminescentes ont été menés [99]. Le MgO cristallise dans le système cubique, groupe d'espace $Fd3m$. Une méthode de dépôt par pulvérisation cathodique permet de réaliser un dépôt de langasite sur MgO (200) [99]. Pour le dépôt par pulvérisation cathodique, il est utilisé une cible de langasite céramique préparée préalablement par frittage de poudres à 1400°C pendant 10 heures. L'atmosphère de l'enceinte est de 4 mPa avec une pression partielle de 2 mPa en argon. Après dépôt, la cristallisation est réalisée par un traitement à 1200°C . Une analyse par microscopie électronique à balayage montrant l'épaisseur de la couche et l'état de surface permet d'observer un film d'environ 600 nm d'épaisseur avec en surface des cristaux enchevêtrés. Une analyse de diffraction des rayons X est présentée figure 3.7. On observe le caractère polycristallin de la couche avec la présence des phases $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et de Ga_2O_3 présentes dans les échantillons recuits 1 h, puis leurs dégradations progressives pour obtenir après 7 h de recuit la langasite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ polycristalline. La couche de langasite recuite pendant 7 h est identifiée comme présentant un plan de croissance préférentielle selon (110).

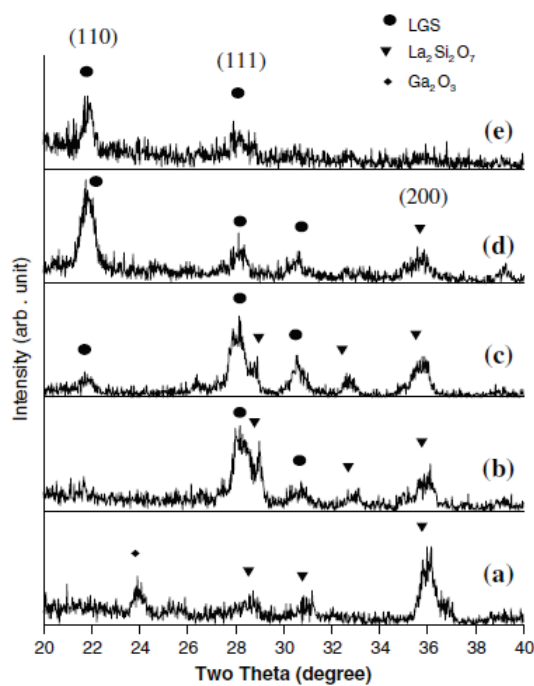


FIGURE 3.7 – Diagrammes DRX ($\lambda \text{ CuK}\alpha 1$) en mode θ - 2θ d'un film mince de langasite recuit à 1200°C pendant une durée variable : (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h, (d) 5 h et (e) 7 h [99]

3.3.4 Dépôts sur spinelle

La spinelle est un minéral de formule $MgAl_2O_4$, de couleur rouge utilisée en joaillerie. Ce composé cristallise dans le système cubique, groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Il est décrit dans la littérature un dépôt de langasite sur spinelle (111) par LPE [97]. La caractérisation du dépôt par diffraction des rayons X en mode θ - 2θ est présentée figure 3.8. Seul le pic à $74,3^\circ$ est indentifié comme le pic (004) de la langasite. Aucune indexation des 2 autres pics n'est proposée. Des images de microscopie électronique à balayage montrant des facettes hexagonales à la surface de l'échantillon complètent l'analyse expérimentale. Une étude comparative des paramètres de maille permet également de montrer une possible concordance des réseaux de la spinelle (111) et de la langasite (002). Un réseau de trous situés au milieu de 3 atomes d'oxygène forme une maille $a_t = b_t = 7,7 \text{ \AA}$. La comparaison entre ce réseau et celui de la langasite donne $a_{LGS} - a_t = 8,17 - 7,70 = 0,47 \text{ \AA}$ soit un désaccord de maille de 5,8% favorable à la texturation de la langasite sur spinelle (111). L'application visée de ces travaux concerne la production d'un nouveau type de résonateur [97].

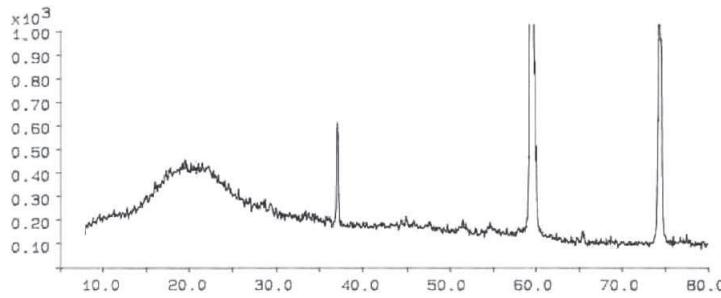


FIGURE 3.8 – Diagrammes DRX ($\lambda \text{ CuK}\alpha 1$) mesuré en mode θ - 2θ d'un film mince de langasite déposé sur substrat spinelle. Seul le pic à $74,3^\circ$ est indexé comme le pic (0 0 4) de la langasite [97].

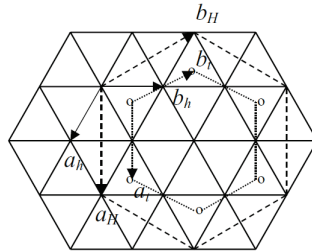


FIGURE 3.9 – Représentation schématique de l'arrangement hexagonal d'une couche d'atomes d'oxygène de la spinelle (111) conduisant à une maille réduite définie par $a_h = b_h = 6,60 \text{ \AA}$. La maille hexagonale de la spinelle est représentée par les vecteurs $a_H = b_H = 11,43 \text{ \AA}$. La maille hexagonale définie par les vecteurs $a_t = b_t = 7,70 \text{ \AA}$ est engendrée à partir du réseau de sites triangulaires situés au milieu de trois atomes d'oxygène.

Chapitre 4

Synthèses de la langasite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ par voie de chimie douce

Sommaire

4.1	Introduction	54
4.2	Synthèse à base de précurseurs chlorures	57
4.2.1	Synthèse et caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre	57
4.2.2	Analyses thermiques	58
4.2.3	Suivi en température du traitement thermique par diffraction des rayons X sur poudre	60
4.2.4	Conclusion sur les synthèses à base de précurseurs chlorures	62
4.3	Synthèse à base de précurseurs nitrates	63
4.3.1	Synthèse et caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre	63
4.3.2	Analyses thermiques	66
4.3.3	Suivi de la formation de la langasite	68
4.3.4	Étude du traitement thermique	77
4.3.5	Étude de la solution : stabilité et viscosité	80
4.3.6	Problème de reproductibilité de la synthèse de la poudre de lan- gasite.	82
4.3.7	Conclusion sur les synthèses à base de précurseurs nitrates	83
4.4	Synthèse à base de précurseurs acétylacétonates	84
4.4.1	Synthèse et caractérisation	84
4.4.2	Traitements thermiques sous atmosphères inerte et réductrice	92
4.4.3	Conclusion sur les travail avec les précurseurs acétylacétonates	93
4.5	Récapitulatif des synthèses et conclusion	94

4.1 Introduction

Le terme « chimie douce » est emprunté à l'expression utilisée par Jacques Livage, dans un article du journal *Le Monde* du 26 octobre 1977. Cette idée est issue de l'observation de ce qui se passe dans la nature. Des êtres vivants utilisent des méthodes originales pour la synthèse de matériaux. L'exemple couramment cité concerne les diatomées. Ce sont des microalgues unicellulaires capables de produire une carapace poreuse en silice à partir des sels dissous dans l'eau. À partir de ce type d'observations, l'idée de synthétiser des composés oxydes en condition atmosphérique s'est développée. Le procédé sol-gel est l'une des voies de synthèse par chimie douce.

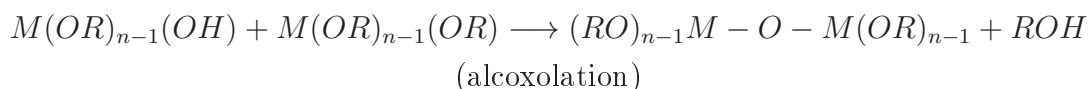
La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux. Elle permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques. Ce procédé s'effectue dans des conditions douces, c'est à dire à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ces conditions offrent la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant des propriétés inédites.

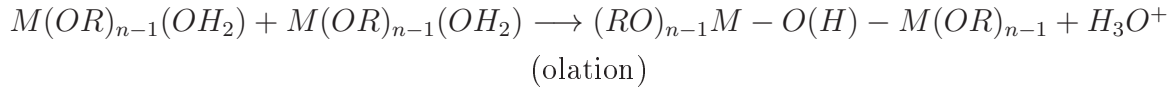
La synthèse sol-gel est généralement réalisée à partir de molécules d'alcoxydes métalliques de formule $M(OR)_n$ avec par exemple $M = Si$ et R un groupement organique [101]. Ces molécules subissant des réactions d'hydrolyse et de condensation forment une suspension colloïdale d'oligomères constituant le « sol ». Avec l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, la taille des amas polymériques croît, augmentant ainsi la viscosité jusqu'à devenir infinie ; on obtient alors un gel. On utilise généralement comme solvant alcoolique l'analogue au ligand $-OR$ de l'alcoxyde, afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réaction.

La réaction d'hydrolyse des groupements $M(OR)_n$ par addition d'eau conduisant à la formation de groupe hydroxyl $M-OH$ ainsi qu'à une production d'alcool ROH est présentée ci-dessous.



La formation d'un groupe hydroxyl, bien meilleur nucléophile que le groupe alcoxyde, permet l'initiation de la condensation. Les réactions de condensation permettent la formation de liaisons $M-O-M$ ou $M-OH-M$ et construisent ainsi progressivement le réseau de l'oxyde métallique. Il existe 2 types de réaction de condensation, ils sont présentés ci-dessous [102].





Pour de nombreux métaux, les alcoxydes ne sont pas disponibles. Des sels métalliques tels que des nitrates ou des chlorures sont alors utilisés. On parle dans ce cas d'une voie ionique.

La taille des particules du « sol » et leur structure dépendent du pH et du rapport d'hydrolyse $R_w = \frac{[H_2O]}{Si(OR)_4}$ [103]. La microstructure des gels est aussi très fortement dépendante du pH.

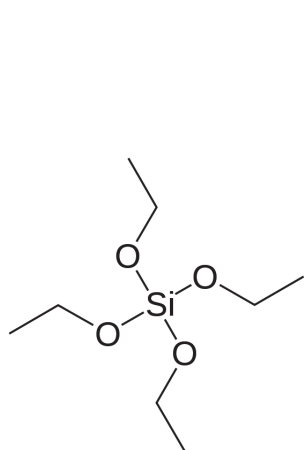
L'objectif de ces travaux est la formation de couches minces de langasite. La technique retenue est la chimie douce nous permettant d'envisager des dépôts avec une mise en œuvre simple. L'étude présentée dans ce chapitre concerne la mise au point d'une solution conduisant à la formation d'une phase langasite pure. La solution doit être stable dans le temps, et présenter une certaine viscosité pour permettre la formation ultérieure de films.

Cependant afin de maîtriser et de mieux comprendre la fabrication de films de langasite, une étude préalable des poudres oxydes obtenues à partir des solutions est réalisée.

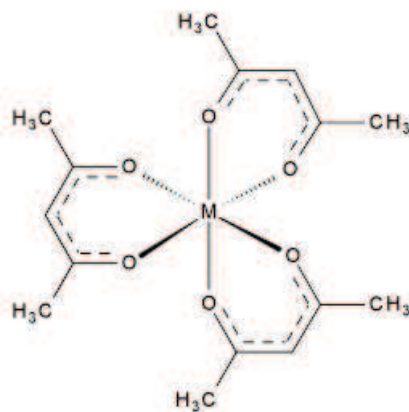
Dans la littérature, un article fait référence à la synthèse de langasite par chimie douce partant des précurseurs chlorures $LaCl_3$ et $GaCl_3$ et du TEOS (figure 4.1a) [100].

Aussi nous avons tenté de reproduire la synthèse décrite par Hu *et al.* D'autres essais ont été réalisés à partir de précurseurs comme les nitrates ou les acétylacétonates métalliques (figure 4.1b). Nous avons travaillé dans différents solvants : l'éthanol, l'isopropanol (figure 4.1c) et l'acide propionique (figure 4.1d). Nous avons testé différents ligands pour favoriser la formation d'un réseau homogène permettant l'augmentation de la viscosité de nos solutions. Ces ligands sont : l'acide propionique (figure 4.1d), l'acide oxalique (figure 4.1e), le polyéthylène glycol (figure 4.1f) et le sorbitol (figure 4.1g). Nous avons utilisé plusieurs polyéthylène glycol (PEG) présentant des masses molaires de 200 g/mol, 800 g/mol et 6000 g/mol, soit des chaînes composées respectivement de 4, 8 et 30 monomères.

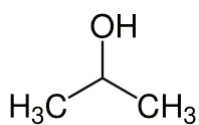
Dans ce chapitre nous aborderons successivement les synthèses à base de précurseurs chlorures, nitrates puis acétylacétonates. Nous présenterons les résultats des analyses ATD-TG parfois couplées à la spectrométrie de masse qui ont été menées afin de mieux comprendre les étapes du recuit. Les résultats des caractérisations des poudres obtenus par diffraction des rayons X sur un diffractomètre D5000T à la longueur d'onde $K_{\alpha 1}$ du cuivre et par spectroscopie infra-rouge seront également présentés.



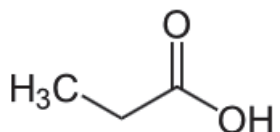
(a) Tétréthoxysilane (TEOS)



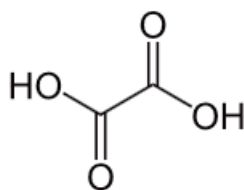
(b) Précurseur métallique, avec l'acétylacétonate comme ligand



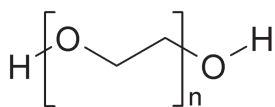
(c) Isopropanol



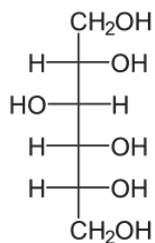
(d) Acide propionique



(e) Acide oxalique



(f) Polyéthylène glycol (PEG)



(g) Sorbitol

FIGURE 4.1 – Formules développées de différentes molécules utilisées lors des synthèses

4.2 Synthèse à base de précurseurs chlorures

Les premiers essais de synthèse de la langasite ont été inspirés des travaux de la publication de Yi Hu *et al* [100]. Leurs travaux portent sur l'élaboration de films minces de langasite obtenus par chimie douce à partir d'une solution à base de précurseurs chlorures, GaCl_3 et $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La cristallisation des couches commence à 1100°C , leur meilleur résultat étant décrit pour une température de recuit de 1200°C .

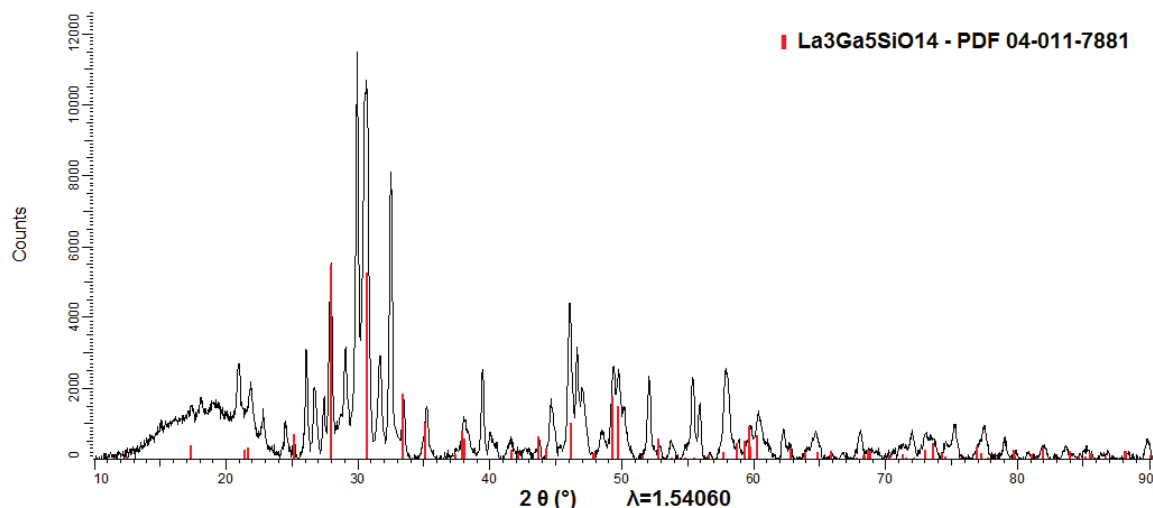
4.2.1 Synthèse et caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre

Le mode opératoire se déroule comme suit : $0,3500\text{ g}$ de GaCl_3 ($2 \times 10^{-3}\text{ mol}$) et $0,2925\text{ g}$ de $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1,2 \times 10^{-3}\text{ mol}$) sont solubilisés dans un ballon avec 3 mL d'éthanol. La concentration en Ga correspond à $0,66\text{ mol/L}$. $78\text{ }\mu\text{L}$ de TEOS ($4 \times 10^{-4}\text{ mol}$) sont additionnés et le mélange est porté à reflux ($T_{\text{reflux}} = 80^\circ\text{C}$) pendant 2 h . Le rapport stœchiométrique La : Ga : Si correspond à la formulation de langasite soit $3 : 5 : 1$.

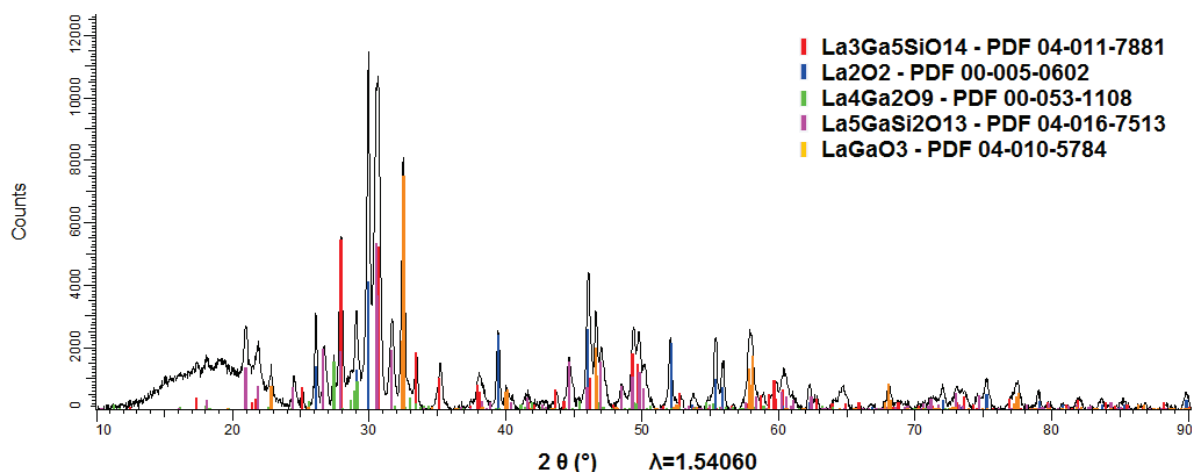
La solution est placée à l'étuve à 60°C afin d'évaporer le solvant. La poudre ainsi obtenue subit un traitement thermique sous air composé d'une rampe de montée de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1200°C suivi d'un palier de 2 h à cette température. La descente en température se fait suivant l'inertie du four soit une baisse de 1000°C à 500°C en 2 heures . En sortie de four, on obtient une poudre blanche, qui est analysée par diffraction des rayons X.

Le diffractogramme de poudre présenté figure 4.2a a été enregistré sur un diffractomètre D5000T à la longueur d'onde $K_{\alpha 1}$ du cuivre. La phase langasite (PDF : 00-053-1108) étant indexée, on observe en plus des pics correspondant à des phases constituées d'oxydes simples, binaires ou ternaires observés figure 4.2b : La_2O_3 (PDF : 00-05-0602), LaGaO_3 (PDF : 04-010-5784), $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ (PDF : 00-053-1108) ou $\text{La}_5\text{Ga}(\text{SiO}_4)_2\text{O}_5$ (PDF : 04-016-7513).

Afin de mieux comprendre l'obtention de ce mélange d'oxyde, une analyse thermique par ATD-TG est réalisée ainsi que des analyses par DRX sur des poudres recuites à différentes températures.



(a) Diagramme DRX ($\lambda \text{ CuK}\alpha 1$) d'une poudre synthétisée à partir de précurseurs chlorures et recuite à 1200°C . Seule l'indication de la phase langasite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ est présentée grâce à la superposition du diagramme calculé de la phase langasite (batons rouges).



(b) Diagramme DRX ($\lambda \text{ CuK}\alpha 1$) d'une poudre synthétisée à partir de précurseurs chlorures et recuite à 1200°C . Les phases La_2O_3 , LaGaO_3 , $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ et $\text{La}_5\text{Ga}(\text{SiO}_4)_2\text{O}_5$ sont présentées en plus de la langasite.

FIGURE 4.2

4.2.2 Analyses thermiques

Une analyse thermique différentielle (ATD) couplée à une analyse thermo-gravimétrique (ATG) (appareillage de modèle TAG 16 de Setaram) est réalisée sous une atmosphère constituée de 80% Ar et 20% O_2 avec une montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1500°C .

Les courbes ATD-TG sont présentées figure 4.3. Jusqu'à 200°C on constate une perte de masse importante (environ 17%) correspondant à un large pic endothermique sur la courbe ATD. Il s'explique par une évaporation des solvants résiduels (EtOH , H_2O). On observe un petit pic exothermique débutant à 280°C avec une perte de masse associé d'en-

viron 10%. Entre 360°C et 520°C un signal endothermique associé à une perte de masse importante (environ 25%) correspond à une dégradation des précurseurs. Un large pic correspondant à un phénomène exothermique débute à 804°C. Un élargissement de cette zone est présenté en figure 4.4. On distingue nettement 3 pics exothermiques présentant un maximum à 821,5°C, 836°C et 889°C qu'on suppose être des pics de cristallisation de différentes phases. Entre 900°C et 1100°C, la courbe de flux thermique présente de nombreux petits accidents pouvant correspondre à des réorganisations et des nouvelles cristallisations. Elle est accompagnée d'une perte de masse de 5% environ. A haute température, au-delà de 1300°C, des phénomènes endothermiques caractérisés par des pics fins sont identifiés comme des fusions successives de différents composés. Ces fusions se trouvent à 1344,5°C et 1425°C. À 1475,5°C et 1496,5°C les fusions sont probablement suivies de décomposition.

La présence de plusieurs pics caractéristiques de cristallisations ou de fusions accrédite la première analyse de diffraction des rayons X présentant un mélange de phases cristallines.

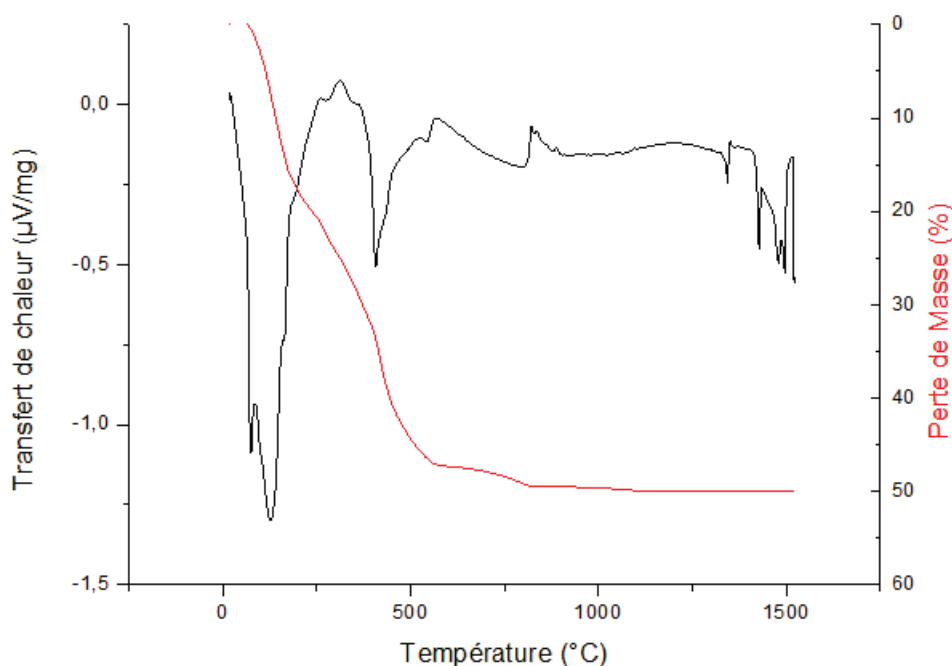


FIGURE 4.3 – Analyse thermique différentielle (noir) et gravimétrie (rouge) d'une poudre préparée à partir de précurseurs chlorures, sous atmosphère simulant l'air ambiant (80% Ar, 20% O₂)

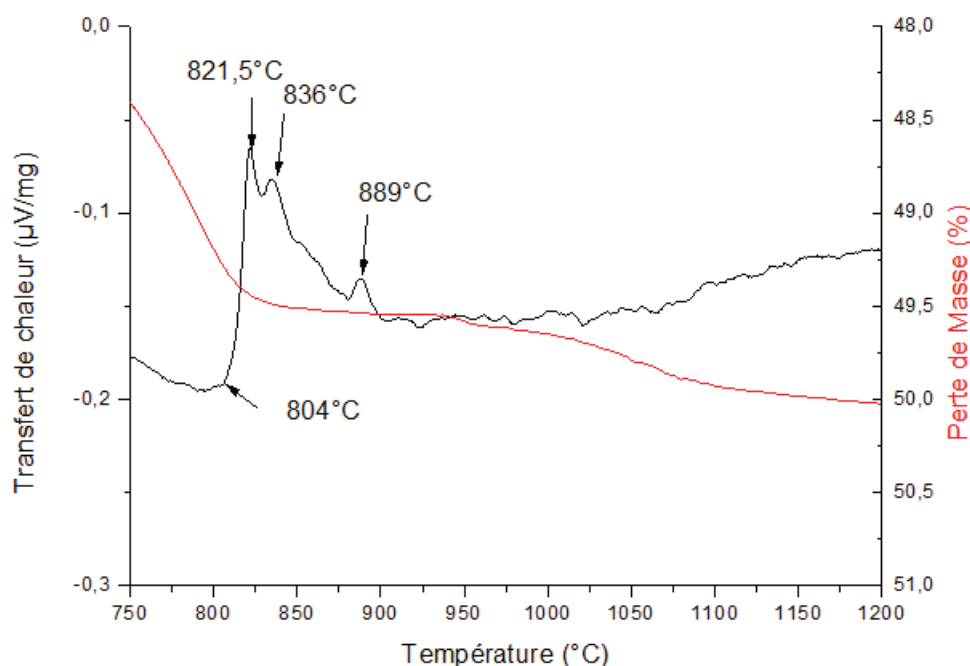


FIGURE 4.4 – Élargissement de la courbe d'ATD-TG présentée en figure 4.3 entre 750°C et 1200°C

4.2.3 Suivi en température du traitement thermique par diffraction des rayons X sur poudre

Plusieurs traitements thermiques jusqu'à des températures repérées par analyse thermique ont été réalisés avec une montée en température de 10°C/min suivie d'un palier de 2 heures à la température maximum. L'analyse des poudres recuites aux différentes températures est réalisée par diffraction des rayons X sur un diffractomètre Siemens D5000T.

La poudre recuite à 800°C ne présente aucun pic de diffraction. Cette poudre est donc amorphe.

La figure 4.5 présente le diagramme de DRX d'une poudre recuite à 850°C. Tous les pics présents sont indexés par la phase LaOCl (PDF : 04-007-703). L'anion chlorure reste donc dans la sphère de coordination du lanthane. Aucune phase contenant du gallium ou du silicium n'est identifiée.

La diffraction des rayons X d'une poudre recuite à 900°C présente à nouveau tous les pics correspondant à LaOCl . D'autres signaux très faibles semblent sortir du bruit de fond indiquant le début de cristallisation de nouvelles phases.

La figure 4.6 montre le diagramme de DRX d'une poudre traitée thermiquement jusqu'à 1000°C. Il faut noter la disparition de la phase LaOCl tandis que les phases d'oxydes La_2O_3 (PDF : 00-005-0602), $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ (PDF : 00-053-1108) et $\text{La}_5\text{GaSi}_2\text{O}_{13}$ ($\text{La}_5\text{Ga}(\text{SiO}_4)_2\text{O}_3$) (PDF : 04-016-7513) sont identifiées. La phase LaOCl s'est transformée entre 900°C et

1000°C. La phase langasite ne s'est pas encore formée à 1000°C.

La figure 4.7 montre le diagramme de DRX d'une poudre traitée thermiquement jusqu'à 1200°C. Les phases d'oxydes La_2O_3 (PDF : 00-005-0602), $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ (PDF : 00-053-1108), $\text{La}_5\text{Ga}(\text{SiO}_4)_2\text{O}_3$ (PDF : 04-016-7513), $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (PDF : 04-011-7881) et LaGaO_3 (PDF : 04-010-5784) sont identifiées. Les phases $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ et LaGaO_3 se sont formées entre 1000°C et 1200°C.

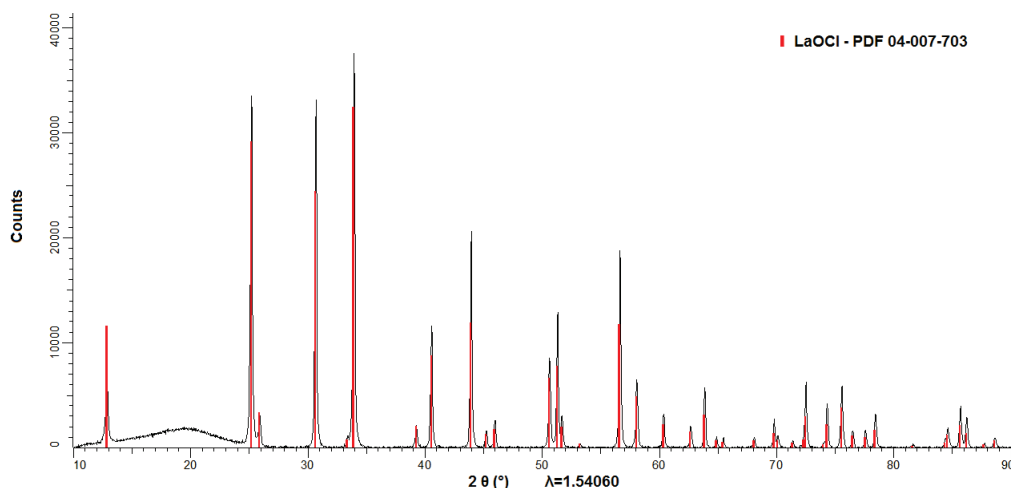


FIGURE 4.5 – Diagramme DRX ($\lambda \text{ CuK}\alpha 1$) d'une poudre synthétisée à partir de précurseurs chlorures et recuite à 850°C. Seule la phase LaOCl est montrée (baton rouge).

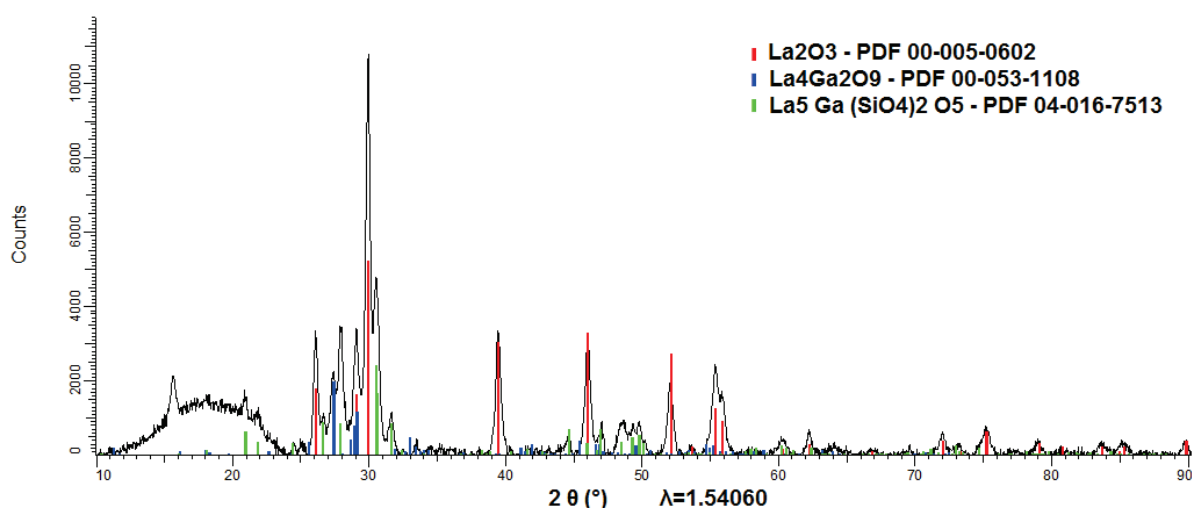


FIGURE 4.6 – Diagramme DRX ($\lambda \text{ CuK}\alpha 1$) d'une poudre synthétisée à partir de précurseurs chlorures et recuite à 1000°C. Les phases La_2O_3 (bâtons rouges) $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ (bâtons bleus) et $\text{La}_5\text{Ga}(\text{SiO}_4)_2\text{O}_3$ sont présentées par la superposition des diagrammes calculés de ces phases.

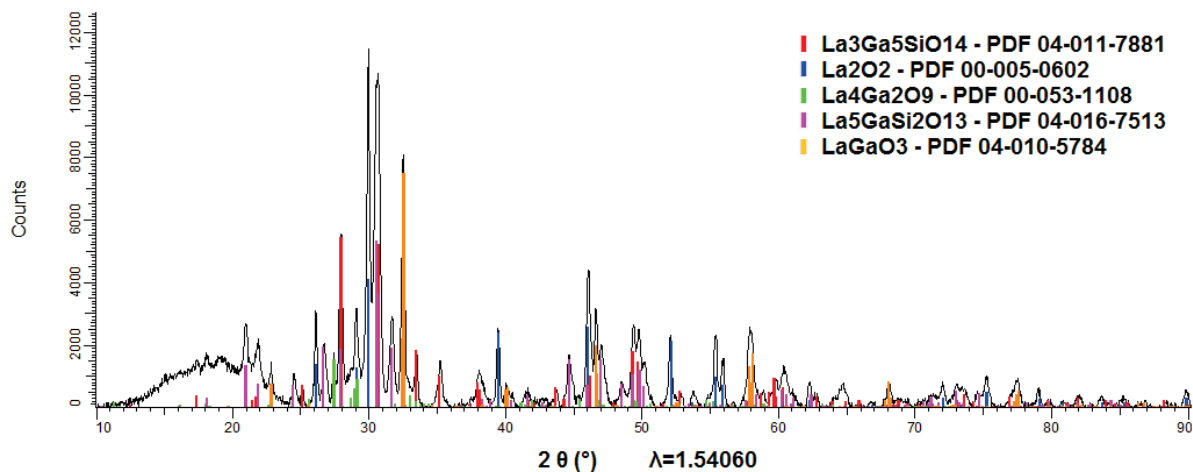


FIGURE 4.7 – Diagramme DRX ($\lambda \text{ CuK}\alpha 1$) d'une poudre synthétisée à partir de précurseurs chlorures et recuite à 1200°C. Les phases langasite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (bâtons rouges) La_2O_3 (bâtons bleus) $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ (bâtons verts), $\text{La}_5\text{Ga}(\text{SiO}_4)_2\text{O}_3$ (bâtons roses) et LaGaO_3 (bâtons oranges) sont présentées par la superposition des diagrammes calculés de ces phases.

4.2.4 Conclusion sur les synthèses à base de précurseurs chlorures

Dans le cas d'une synthèse de langasite à partir de précurseurs chlorures, l'apparition de la phase langasite n'est observée qu'à partir de 1200°C. Ainsi des chlorures restant dans la sphère de coordination du lanthane, cela conduisit à la formation de LaOCl puis entraîne successivement la formation d'autres phases oxydes telles que La_2O_3 (PDF : 00-005-0602), $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ (PDF : 00-053-1108) et $\text{La}_5\text{Ga}(\text{SiO}_4)_2\text{O}_3$ (PDF : 04-016-7513) ou encore LaGaO_3 (PDF : 04-010-5784). Nous obtenons par conséquent un mélange de phases comme observé à 1200°C (figure 4.2a).

Nous avons reproduit à plusieurs reprises cette synthèse conduisant à chaque fois à la formation d'un mélange d'oxydes. Cette voie de synthèse utilisant les précurseurs chlorures ne semble pas permettre d'obtenir la langasite pure.

4.3 Synthèse à base de précurseurs nitrates

Le même type de protocole a été suivi en utilisant des sels de nitrates métalliques $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. L'utilisation de ces précurseurs est décrite dans la littérature pour la synthèse de la langasite par une méthode pechini [79, 80]. Ces sels sont très hygroscopiques et doivent obligatoirement être conservés en boîte à gants ou dans un dessiccateur.

4.3.1 Synthèse et caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre

Nous avons suivi le mode opératoire suivant : 3×10^{-4} mol de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et 5×10^{-4} mol de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sont solubilisées dans 3 mL d'éthanol dans un ballon. Un volume de 22,4 μL de TEOS (1×10^{-4} mol) est ajouté. Le mélange est porté à reflux ($T_{\text{reflux}} = 80^\circ\text{C}$) pendant 2 h. Les proportions du mélange correspondent à la stœchiométrie de la langasite, soit des proportions La : Ga : Si égales à 3 : 5 : 1.

La masse de chaque nitrate métallique à prélever pour la synthèse dépend de son taux d'hydratation. Un suivi par analyse thermo-gravimétrique nous a permis de mesurer régulièrement le taux d'hydratation des nitrates métalliques nous permettant de déterminer précisément la stœchiométrie du mélange. Le nitrate de lanthane présente un taux d'hydratation de 5,60 et reste stable dans le temps. Le nitrate de gallium est très hygroscopique, son taux d'hydratation augmente à chaque ouverture du flacon. Nous l'avons mesuré par analyse thermo-gravimétrique. Nos mesures donnent des taux compris entre 6,88 et 9,60 molécules d'eau par atome de gallium. Dans le cadre ci-après, un exemple de mesure et de calcul du taux d'hydratation du nitrate de gallium est présenté. Pour limiter l'hydratation des nitrates métalliques nous avons conservé nos précurseurs en boîte à gant. Des prélèvements réguliers de faible quantité sont stockés en dessiccateur. Nous contrôlons le taux d'hydratation de façon régulière (1 à 2 fois par mois).

L'hydrolyse de l'alcoxyde de silicium (TEOS) est réalisée par les molécules d'eau apportées par les nitrates et celles contenues dans l'eau résiduelle de l'éthanol absolu. La synthèse est réalisée par un chauffage à reflux à 80°C pendant 2 h. En fin de réaction un peu de gel se forme sur les parois du ballon à l'interface entre le liquide et l'air ; une simple agitation manuelle en permet la redispersion en solution.

Une évaporation très lente de la solution conduit à la formation d'un gel translucide, permettant donc la formation d'un réseau tridimensionnel homogène comportant les métaux présents dans la solution initiale. Une évaporation rapide, en étuve à 60°C , conduit à l'obtention d'une poudre.

Exemple de calcul du taux d'hydratation du nitrate de gallium

Dans cet exemple une masse de $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ est pesée directement dans le creuset d'alumine pour l'ATG : $m_i = 37,50$ mg.

La masse perdue pendant l'analyse est $m_p = 28,306$ mg. La masse finale de Ga_2O_3 est $m_f = 9,19$ mg soit :

$$n_{Ga_2O_3} = \frac{0,00919}{187,444} = 4,90 \times 10^{-5} \text{ mol.}$$

Cette quantité de matière correspond à $2 \times Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ initiale.

$$\begin{aligned} \text{Soit une masse de } m_{Ga(NO_3)} &= \\ (4,90 \times 10^{-5}) \times 2 \times 255,743 &= 2,51 \times 10^{-2} \text{ g} \\ &= 25,10 \text{ mg.} \end{aligned}$$

La masse d'eau perdue correspond donc à $12,40$ mg, soit $6,88 \times 10^{-4}$ mol d'eau.

On obtient alors 7,03 molécules d'eau par atome de gallium soit $Ga(NO_3)_3 \cdot 6,88 H_2O$.

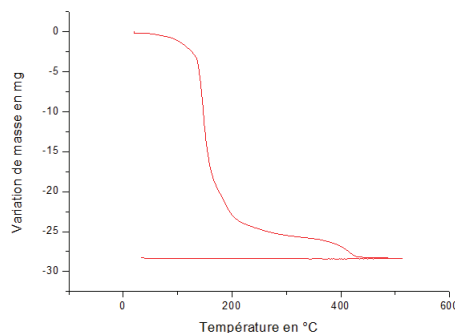


FIGURE 4.8 – Mesure de thermogravimétrie d'une poudre de nitrate de gallium hydraté.

La poudre obtenue après synthèse est traitée thermiquement jusqu'à 1000°C . Le programme suivi est composé d'une rampe de montée de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1000°C puis d'un palier de 2 heures à cette température. Le traitement thermique est réalisé sous air. Une analyse par diffraction des rayons X sur poudre est réalisée sur l'appareil Siemens, D5000T.

Le diagramme présenté en figure 4.9 montre l'indexation de la phase langasite. Une impureté est présente en faible proportion. Les pics notés * sur le diagramme correspondent à l'oxyde de lanthane monoclinique La_2O_3 (PDF : 00-022-0641). C'est le principal sous-produit formé au cours de la synthèse dans le cas où la stœchiométrie de départ présente un léger déficit en nitrate de gallium.

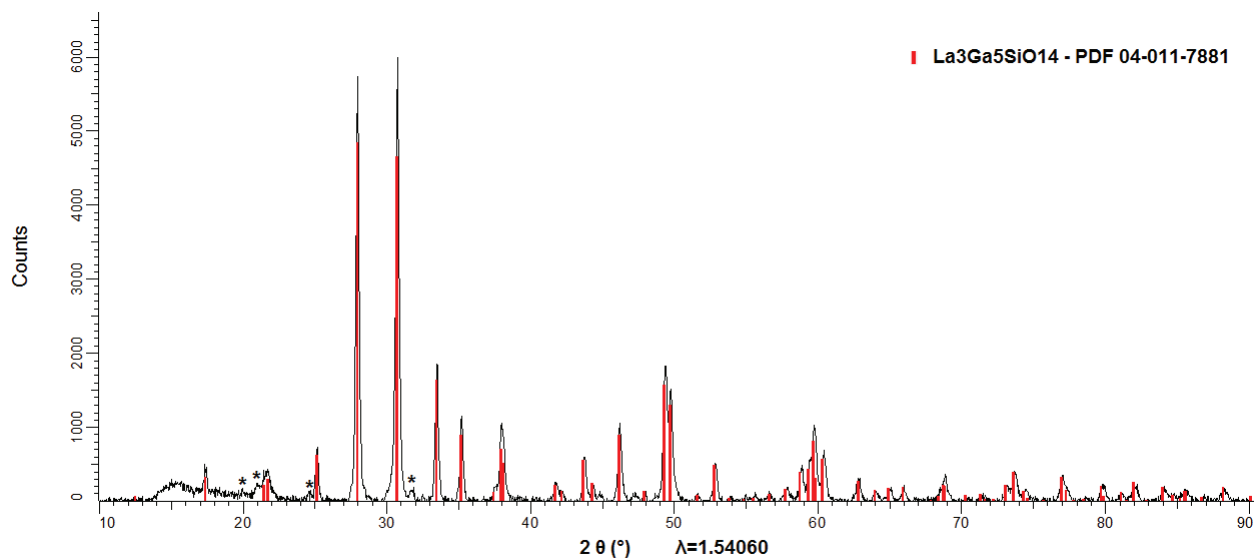


FIGURE 4.9 – Diagramme DRX (λ Cu $K\alpha$ 1) d'une poudre synthétisée à partir de précurseurs nitrates, recuite à 1000°C. La langasite est représentée par les barres rouges. Les pics notés * correspondent à l'impureté La₂O₃, monoclinique (PDF : 00-022-0641).

4.3.2 Analyses thermiques

Une analyse thermique différentielle couplée à une mesure thermo-gravimétrique est réalisée sous une atmosphère composée de 80% Ar et 20% O_2 , avec une rampe de montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1500°C puis une descente en température selon la même rampe. L'appareillage utilisé est un modèle TAG 16 de Setaram.

La courbe ATD-TG est présentée figure 4.10. On observe sur la courbe ATD un premier pic endothermique entre 20°C et 220°C . Ce pic large est associé à perte de masse importante (20%); il correspond à l'évaporation des solvants. Sur la courbe d'ATD, un second pic large exothermique entre 220°C et 450°C est associé à une décomposition des précurseurs et correspond à une perte de masse importante sur la courbe d'ATG (environ 10%). Au-delà de 500°C et jusqu'à 700°C , la courbe d'ATG ne montre pas de perte de masse significative tandis qu'entre 700°C et 800°C une perte de masse d'environ 3% est observée. À l'issue de cette perte de masse, la courbe d'ATD présente un pic exothermique à 823°C identifié comme le signal de la cristallisation de la langasite. Notons qu'après la cristallisation de la langasite, la courbe de perte de masse semble continuer à décroître légèrement.

La figure 4.11 correspond à des courbes d'ATD-TG dont le programme thermique présente une boucle entre 700°C et 900°C . Une première montée jusqu'à 900°C est suivie d'une descente en température jusqu'à 700°C . La température croît à nouveau jusqu'à 900°C . Au cours de la première montée la portion de courbe entre 700°C et 900°C (représentée en bleu) présente un pic à 823°C . Lors de la descente en température et de la seconde montée en température (tracé en vert) aucun pic n'est visible. Le phénomène exothermique observé à 823°C n'est pas réversible. Le pic à 823°C correspond donc bien à la cristallisation de la langasite à partir d'une phase amorphe comme confirmé par l'étude par diffraction des rayons X sur poudre. La cristallisation est complète lors de la première montée à 900°C .

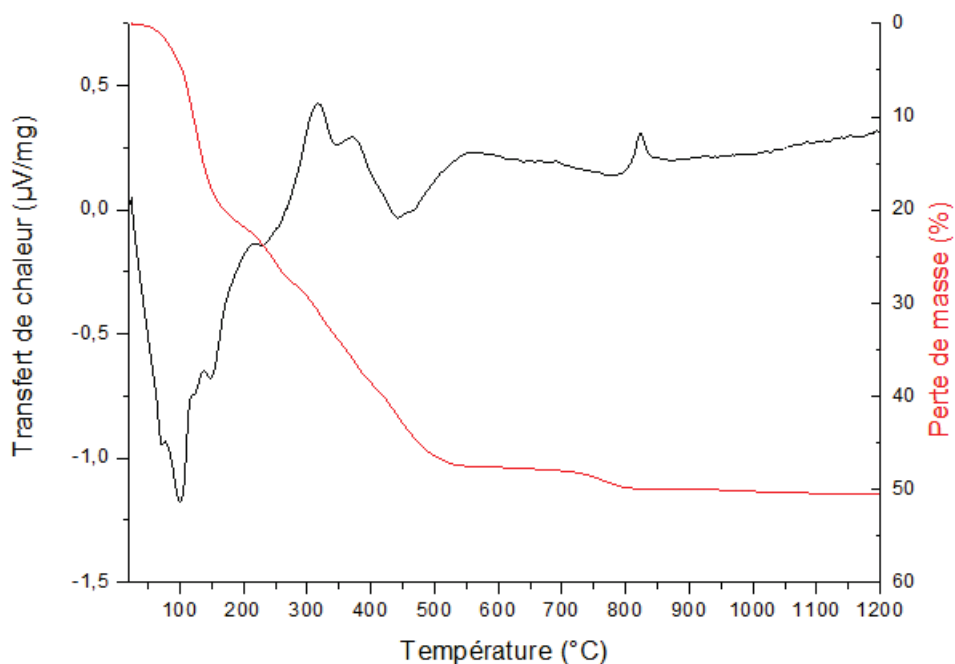


FIGURE 4.10 – Courbes ATD (en noir) ATG (en rouge) sous une atmosphère 80% Ar et 20% O₂ à partir d'une poudre préparée via des précurseurs nitrates

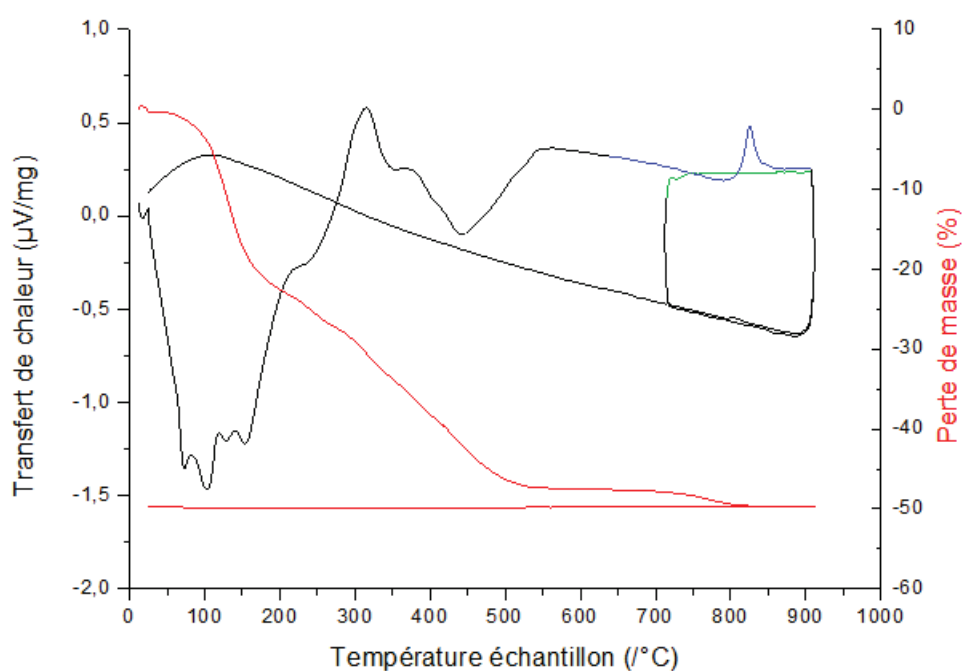


FIGURE 4.11 – Courbes d'ATD-TG sous une atmosphère 80% Ar et 20% O₂ présentant une boucle thermique autour du point de cristallisation. La portion de courbe correspondant à la première montée en température est en bleu au voisinage de la température de cristallisation. La portion de courbe correspondant à la seconde montée en température est en vert au voisinage de la température de cristallisation.

4.3.3 Suivi de la formation de la langasite

Afin de comprendre la formation de la langasite, nous avons réalisé l'analyse de poudres recuites à différentes températures par spectroscopie infra-rouge (IR) et par analyses élémentaires. Pour finir, un suivi de la décomposition de la poudre précurseur de la langasite au cours du traitement thermique est réalisé par ATD-TG couplée à une analyse de spectrométrie de masse.

4.3.3.1 Analyses de poudres recuites à différentes températures

Dix échantillons sont préparés à partir d'une même synthèse de la langasite. Un traitement thermique de chaque échantillon est réalisé en suivant une rampe de montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ suivi d'un palier de 2 h à une température donnée. Le choix d'un palier entraîne une poursuite de la dégradation et induit donc une différence de composition chimique entre un de nos échantillons recuits à une température donnée et une poudre prélevée à la même température. Les recuits sont faits à espacement régulier à des températures comprises entre 100°C et 1000°C . Une analyse par spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) est réalisée sur chaque poudre obtenue. Un contrôle par diffraction des rayons X de ces échantillons nous a montré que les poudres recuites à 900°C et 1000°C sont cristallisées et présentent une phase de langasite pure.

La figure 4.12 présente les spectres IR superposés de poudres recuites à 100°C , 200°C , 300°C et 400°C . Une première bande notée A_1 à 3700 cm^{-1} est présente pour l'ensemble des mesures que nous avons réalisées. Elle correspond à une bande d'absorption de la fonction OH de l'éthanol qui est d'autant plus intense que la quantité d'éthanol est faible [104]. Une bande large autour de 3400 cm^{-1} notée B_1 correspond à l'eau. Le double pic C_1 et D_1 respectivement à 2990 cm^{-1} et 2900 cm^{-1} est présent à chacune des analyses que nous avons réalisées. Ce double pic correspond à l'éthanol, issu probablement du nettoyage du cristal de mesure entre chaque analyse. On observe 4 bandes fines et intenses E_1 à 1620 cm^{-1} , F_1 à 1432 cm^{-1} , G_1 à 1290 cm^{-1} et H_1 à 1034 cm^{-1} ainsi que 2 bandes moins intenses I_1 à 822 cm^{-1} et J_1 à 748 cm^{-1} . Les 6 bandes E_1 , F_1 , G_1 , H_1 , I_1 , J_1 correspondent respectivement aux bandes e, f, g, h, i et j notées sur le spectre IR du nitrate de lanthane présenté en figure 4.13. Ces bandes sont indexées dans le tableau 4.1. À partir de 400°C , on remarque que l'ensemble des bandes caractéristiques des nitrates diminuent. On peut en conclure que les nitrates commencent à se dégrader entre 300°C et 400°C .

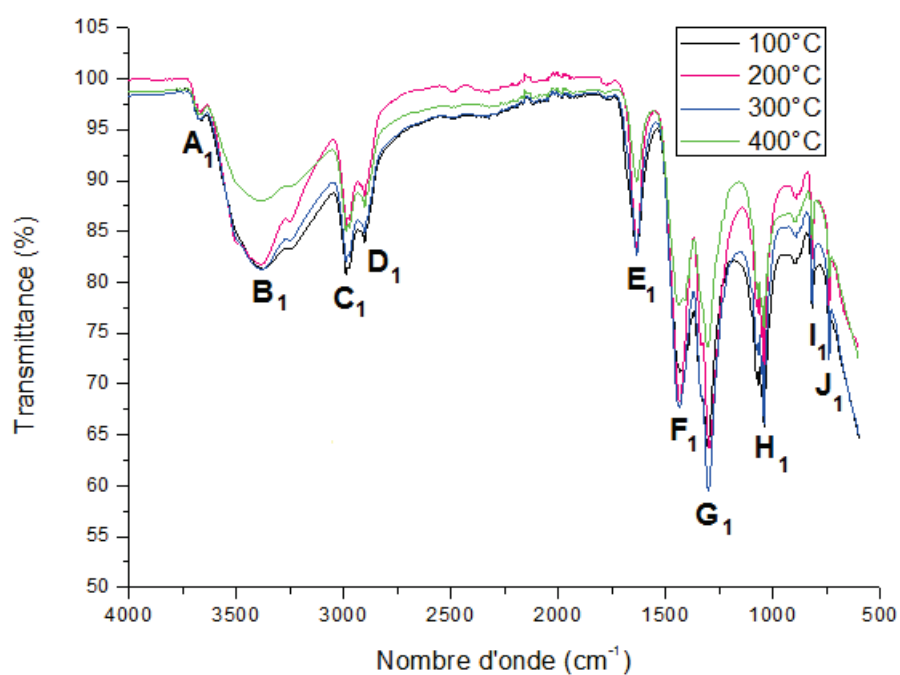


FIGURE 4.12 – Spectres infra-rouge superposés de poudres précurseurs de la langasite recuites à 100°C, 200°C, 300°C et 400°C. Les bandes E, F, G, H, I et J sont caractéristiques des nitrates.

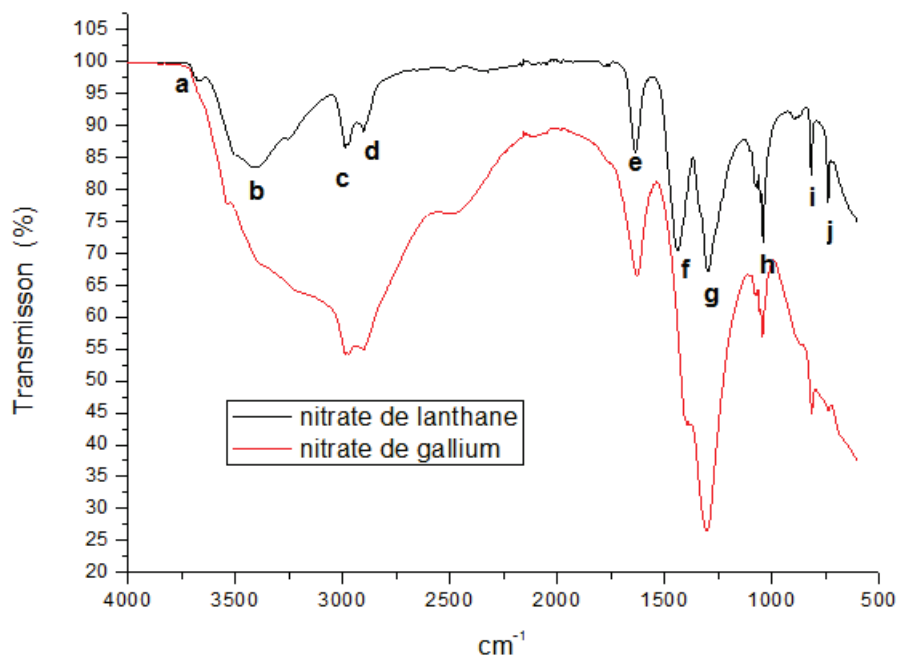


FIGURE 4.13 – Spectres infra-rouge des précurseurs de nitrates métalliques

Tableau 4.1 – Indexation des bandes d'absorption IR observées dans le spectre du nitrate de lanthane présenté figure 4.13 et dans les spectres de poudres recuites à 100°C, 200°C, 300°C et 400°C présentés figure 4.12.

Raie	Nombre d'onde (cm^{-1})	Raie	Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution	Référence
a	3700	A ₁	3700	OH	[104]
b	3400	B ₁	3400	OH strech sym ν_1	[104][105]
c	2990	C ₁	2990	CH strech ν_5	[104]
d	2900	D ₁	2900	CH strech ν_5	[104]
e	1620	E ₁	1620	H-O-H bend ν_2	[105]
f	1430	F ₁	1432	NO ₂ strech asym ν_4	[106]
g	1290	G ₁	1290	NO ₂ strech sym ν_1	[106]
h	1035	H ₁	1034	N=O strech ν_1	[106]
i	820	I ₁	822	N=O strech out of plane ν_6	[106]
j	750	J ₁	748	NO ₂ bend asym ν_3	[106]

La figure 4.14 présente les spectres IR de poudres précurseurs de la langasite recuites aux températures de 500°C, 600°C, 700°C et 800°C. La première bande notée ici A₂ se retrouve à 3700 cm^{-1} . Elle correspond à une bande d'absorption de la fonction OH [104]. On observe à nouveau la signature des fonctions CH de l'éthanol utilisé pour nettoyer le cristal de mesure (bandes C₂ et D₂). La bande E₂ à 1613 cm^{-1} est très peu intense. Les bandes F₂ 1390 cm^{-1} , G₂ 1255 cm^{-1} , H₂ 1061 cm^{-1} et I₂ 882 cm^{-1} sont relativement intenses et correspondent, avec des petits décalages, à des bandes caractéristiques des nitrates. Ces décalages d'environ 30 cm^{-1} peuvent s'expliquer par un changement d'environnement des groupements nitrates. Les bandes de résonance de la fonction carbonate CO_3^{2-} peuvent aussi expliquer certaines raies. Ainsi F₂ peut correspondre à la raie ν_3 de CO_3^{2-} , H₂ à la raie ν_1 de CO_3^{2-} et I₂ à la raie ν_2 de CO_3^{2-} . La superposition des raies du carbonate et des nitrates pour les raies F₂, H₂, I₂ peut expliquer leurs intensités par rapport à la raie G₂ qui ne s'explique que par la présence de nitrate. La raie F₂ correspond également à une bande de méthyl ($\nu_1 + \delta_2$); la largeur de la raie F₂ à plus faible nombre d'onde correspond sans doute à une bande du méthyl ($2\nu_2$). L'intensité des bandes F₂, G₂ et H₂ diminue pour les poudres recuites à plus haute température; cela permet de supposer la dégradation progressive des nitrates et des carbonates au cours du traitement thermique. Une dernière bande notée L₂ à 620 cm^{-1} est plus intense pour la mesure de la poudre à 800°C que pour les autres poudres. On identifie cette bande comme la signature de la liaison La-O, dont l'une des bandes caractéristiques se situe à 640 cm^{-1} [78].

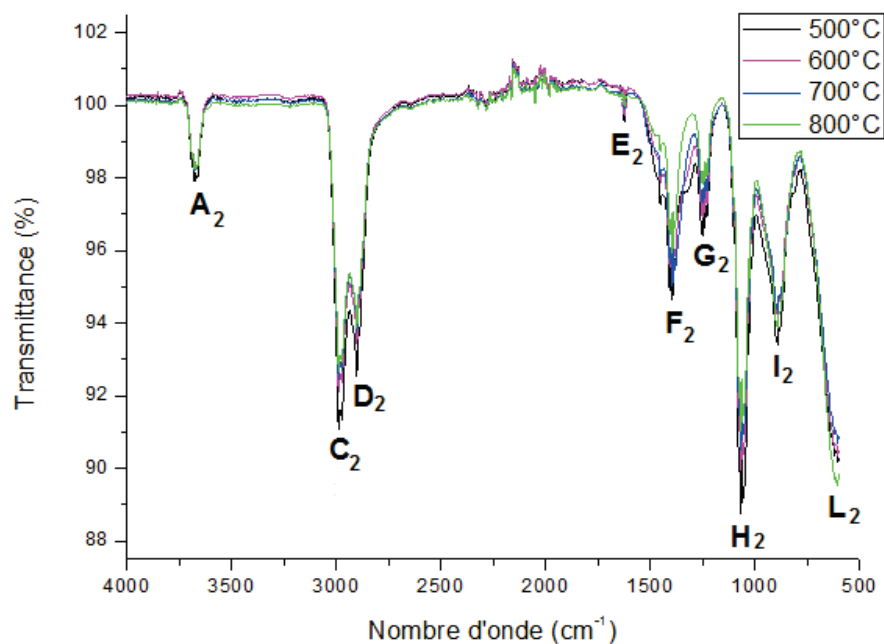


FIGURE 4.14 – Spectres infra-rouge de poudres précurseurs de langasite recuites à 500°C, 600°C, 700°C et 800°C. Les bandes E, F, G, H et I sont caractéristiques des nitrates.

Tableau 4.2 – Attribution des bandes d'absorption observées sur le spectre IR mesuré pour des poudres recuites à 500°C, 600°C, 700°C et 800°C présentées figure 4.14

Pic	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution	Référence
A ₂	3700	OH	[104]
C ₂	3000	CH stretch ν_5	[104]
D ₂	2900	CH stretch ν_5	[104]
E ₂	1613	-	-
F ₂	1400	NO ₂ stretch asym ν_4 et CO ₃ ²⁻ ν_3 et CH $\nu_1 + \delta_2$	[106] et [105]
G ₂	1255	NO ₂ stretch sym ν_1	[106]
H ₂	1061	N=O stretch ν_1 et CO ₃ ²⁻ ν_1	[106] et [105]
I ₂	882	N=O stretch out of plane ν_6 et CO ₃ ²⁻ ν_2	[106] et [105]
L ₂	620	La-O	[78]

La figure 4.15 présente les spectres IR de poudres recuites à 900°C et 1000°C. À ces températures, la poudre est constituée de langasite cristallisée. Les bandes d'absorption A₃, C₃ et D₃ restent présentes sur ces deux spectres. Les bandes notées F₃ et G₃ respectivement à 1390 cm⁻¹ et 1340 cm⁻¹ correspondent aux bandes du méthyl (bandes $\nu_1 + \delta_2$ et $2\nu_2$) issus de résidus d'alcool utilisé pour le nettoyage de l'appareil d'analyse [107]. On trouve des bandes vers L₃ à 632 cm⁻¹ et K₃ à 900 cm⁻¹ dont les intensités augmentent pour la poudre recuite à plus haute température. La bande L₃ correspond aux bandes d'absorption des liaisons Ga-O et La-O [78]. La bande K₃ s'explique par une absorption due à la liaison La-O [78]. La bande H₃ à 1060 cm⁻¹ correspond à une bande Si-O [2].

Il est intéressant de remarquer que les bandes identifiées comme caractéristiques des liaisons La-O et Si-O sont plus intenses pour la température la plus élevée. Nous supposons que la poudre de langasite poursuit sa cristallisation entre 900°C et 1000°C. Aucune bande n'est attribuée aux fonctions carbonates, nous supposons qu'après cristallisation ces composés se sont dégradés en conduisant à la cristallisation de la langasite.

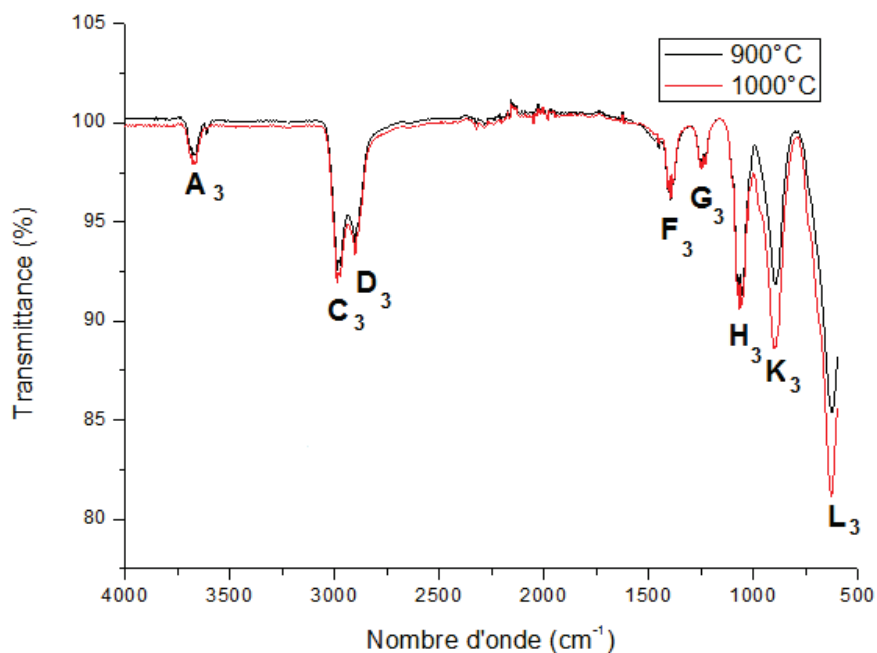


FIGURE 4.15 – Spectres infra-rouge de poudres cristallisées de langasite recuites à 900°C et 1000°C. La bande H correspond à la liaison Si-O, la bande K aux liaisons La-O et Ga-O et la bande L à la liaison La-O.

Tableau 4.3 – Attribution des bandes d'absorption observées sur le spectre IR présenté figure 4.15.

Pic	Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution	Référence
A ₃	3700	OH	[104]
C ₃	3000	CH strech ν_5	[104]
D ₃	2900	CH strech ν_5	[104]
F ₃	1390	CH $\nu_1 + \delta_2$	[107]
G ₃	1340	CH $2\nu_2$	[107]
H ₃	1060	Si-O	[2]
K ₃	900	Ga-O et La-O	[78]
L ₃	632	La-O	[78]

A partir des analyses par spectroscopie IR réalisées, nous avons confirmé la présence de précurseurs nitrates dans la poudre à basse température, et observé leur décomposition à partir de 400°C. Nous pouvons aussi supposer que différents précurseurs de type carbonates et nitrates sont présents dans la poudre à haute température et conduisent à

la formation de la langasite (jusqu'à 800°C pour les nitrates et entre 500°C et 800°C pour les carbonates) Sur les poudres cristallisées, nous observons des raies caractéristiques des liaisons métal-oxygène présentes dans la langasite.

Des dosages élémentaires du carbone et de l'azote ont été effectués au centre d'analyse du CNRS à Villeurbanne. Les poudres recuites à 100°C, à 300°C et à 600°C sont sélectionnées à partir des études ATD-TG. À 100°C, nous pouvons avoir une valeur de référence du taux de carbone et d'azote dans la poudre à basse température. L'échantillon à 300°C correspond à peu près à une transition sur la courbe d'analyse thermo-différentielle entre un pic endothermique et un pic exothermique (voir figure 4.10 page 67). Le dernier échantillon à 600°C se trouve après 90% de la perte de masse totale avant cristallisation.

Tableau 4.4 – Résultats de mesures du pourcentage massique d'azote et de carbone dans les poudres recuites à 100°C, 300°C et 600°C.

	100°C	300°C	600°C
% masse d'azote	6,84	4,5	1,3
% masse de carbone	1,01	5,12	0,3
Rapport N/C	5,8	6,1	3,7

Le tableau 4.4 présente les résultats d'analyse du pourcentage massique de carbone et d'azote présent dans les poudres recuites à 100°C, 300°C et 600°C. Un calcul rapide permet d'évaluer le nombre d'atome d'azote par atome de carbone. On obtient à 100°C, 5,8 atomes d'azote par atome carbone (N/C), à 300°C, 6,2 N/C et à 600°C, 3,7 N/C. Le rapport N/C augmente entre 100°C et 300°C, il y a donc une dégradation plus rapide des composés carbonés à faible température. Cela peut s'expliquer par le départ de l'éthanol. À l'inverse, entre 300°C et 600°C le rapport N/C diminue. On en déduit la dégradation des nitrates. Cette constatation confirme les observations faites à partir des analyses IR. À 600°C, la présence de carbone et d'azote permet de proposer la présence de nitrates et de carbonates, dans la poudre avant cristallisation.

À partir d'analyses de poudres recuites à différentes températures, nous observons donc la dégradation des nitrates à partir de 400°C. Notons la présence de précurseurs carbonates et nitrates conduisant à la cristallisation de la langasite.

4.3.3.2 Suivi de la décomposition de la poudre précurseur de la langasite

L'ATD-TG couplée à l'analyse par spectrométrie de masse est réalisée avec une rampe de montée en température de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Cette mesure nous permet d'analyser et d'identifier les gaz de décomposition de la poudre précurseur de la langasite au cours du traitement thermique.

Une première analyse est réalisée en suivant tous les rapports m/z compris entre 10 et 70. La figure 4.16 présente les résultats des rapports m/z égaux à 18 (H_2O), 30 (NO) et 44 (CO_2) à des températures inférieures à 700°C . Les autres courbes ne présentent aucun signal exploitable et n'ont pas été représentées. Bien que ces courbes soient très bruitées, on peut distinguer des augmentations de pressions partielles des gaz de décomposition. À haute température ($> 600^{\circ}\text{C}$) aucune observation concluante n'est possible du fait des faibles quantités de produit qui se décomposent.

On remarque d'après la courbe à $m/z = 18$ un départ important d'eau entre 100°C et 250°C dû à l'évaporation de molécules d'eau coordonnées aux métaux et de la désydratation de groupes hydroxyls selon la réaction : $2 \text{M-OH} \rightarrow \text{M-O-M} + \text{H}_2\text{O}$. La perte d'eau par deshydratation de groupe hydroxyls se poursuit entre 250°C et 450°C associée au dégagement de NO , CO_2 . Le dégagement de NO se fait par la combustion des nitrates, le départ de CO_2 s'explique par la combustion de composés carbonés tels que l'alcoxyde. Un dernier léger départ simultané de NO et de CO_2 se passe entre 450°C et 600°C . On suppose que ce départ s'explique là aussi par une combustion de nitrates pour le dégagement de NO et de la décomposition de groupement carbonates pour le CO_2 .

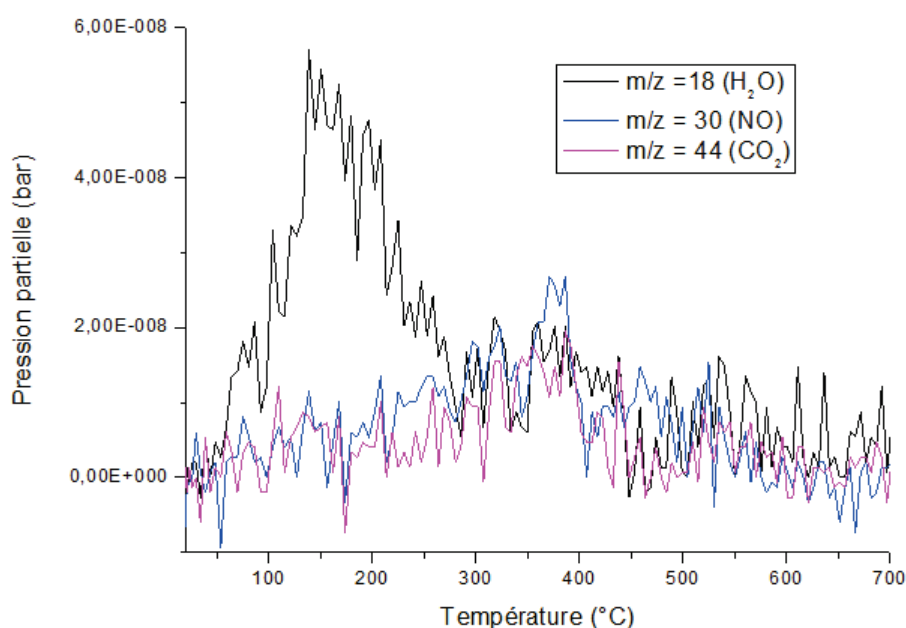


FIGURE 4.16 – Suivi par spectrométrie de masse de la décomposition de poudres précurseurs de la langasite jusqu'à 700°C

Pour pallier le problème de bruitage des courbes, nous avons choisi d'analyser une poudre préalablement recuite à 600°C. Cela permettra d'amplifier les phénomènes de décomposition qui se produisent après 600°C en disposant d'une grande quantité de produit à analyser.

La figure 4.17 présente uniquement les courbes d'ATD-TG.

La figure 4.18 présente sur un même graphe la courbe de perte de masse et le suivi de détection des gaz de décomposition par spectrométrie de masse à partir de 600°C. Les rapports m/z détectés correspondent à CO ($m/z = 28$), à NO ($m/z = 30$) et CO₂ ($m/z = 44$).

Le départ des gaz CO, CO₂ et NO se trouvant entre 700°C et 820°C correspond à environ 3% de perte de masse. Comme observé grâce aux analyses ATD-TG, la cristallisation de la langasite débute à 800°C. La perte de CO, CO₂ et NO entre 700°C et 820°C permet donc d'initier la cristallisation de la langasite. Un départ de CO est également identifié à partir de 1000°C et correspond à une petite perte de masse (environ 0,5%). Ainsi la purification de la phase langasite est réalisée au-delà de 1000°C.

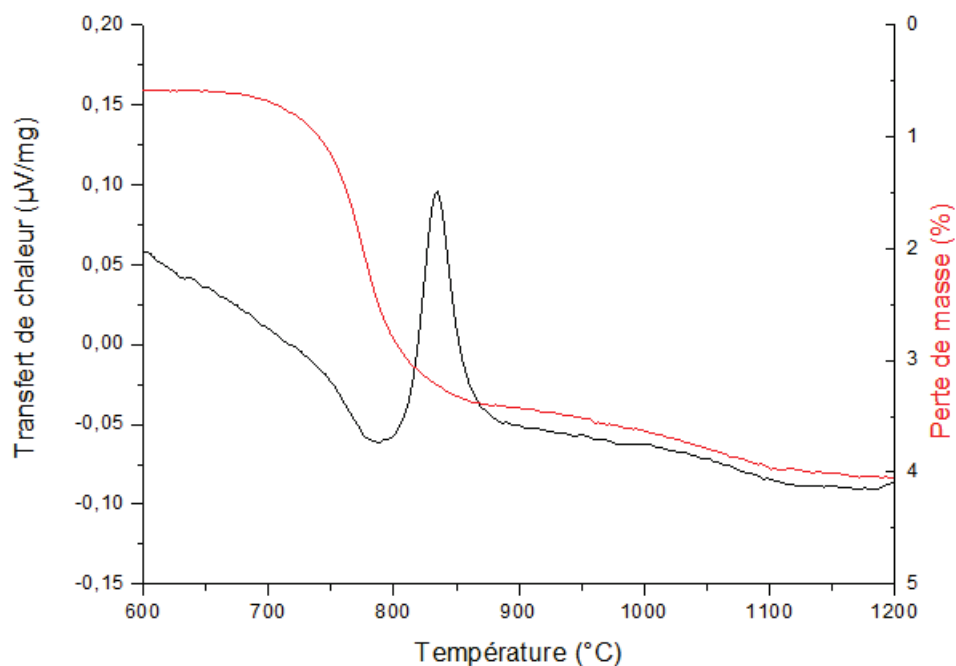


FIGURE 4.17 – Mesure ATD-TG réalisée en parallèle de l'analyse de spectrométrie de masse présentée en figure 4.18

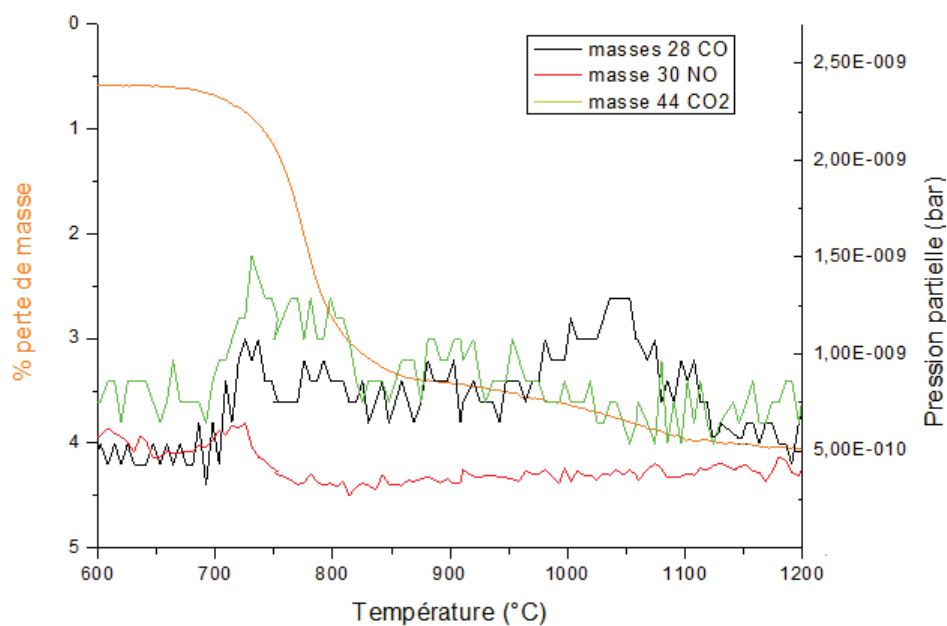


FIGURE 4.18 – Analyse thermo-gravimétrique entre 600°C et 1200°C couplée à une mesure par spectrométrie de masse de la décomposition de la poudre précurseur de la langasite préalablement recuite à 600°C.

4.3.4 Étude du traitement thermique

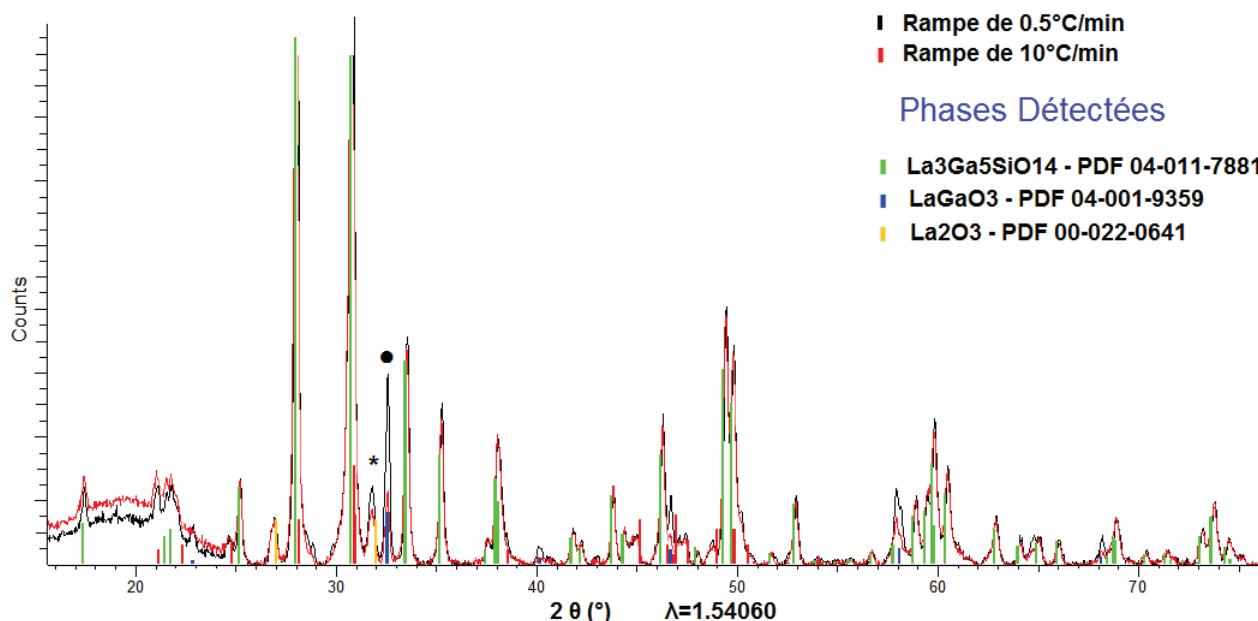
4.3.4.1 Influence de la rampe de montée

En parallèle de l'étude des poudres de langasite nous avons commencé les travaux sur les dépôts de films minces. Lors des premiers essais, nous avons observé un problème d'état de surface de nos échantillons. Ils présentaient en effet une rugosité importante. Nous avons donc utilisé une rampe de montée très lente pour préserver l'état de surface de nos films. Pour comprendre l'influence du choix de cette rampe sur la synthèse de la langasite, nous étudions l'obtention des poudres avec 2 vitesses de rampe.

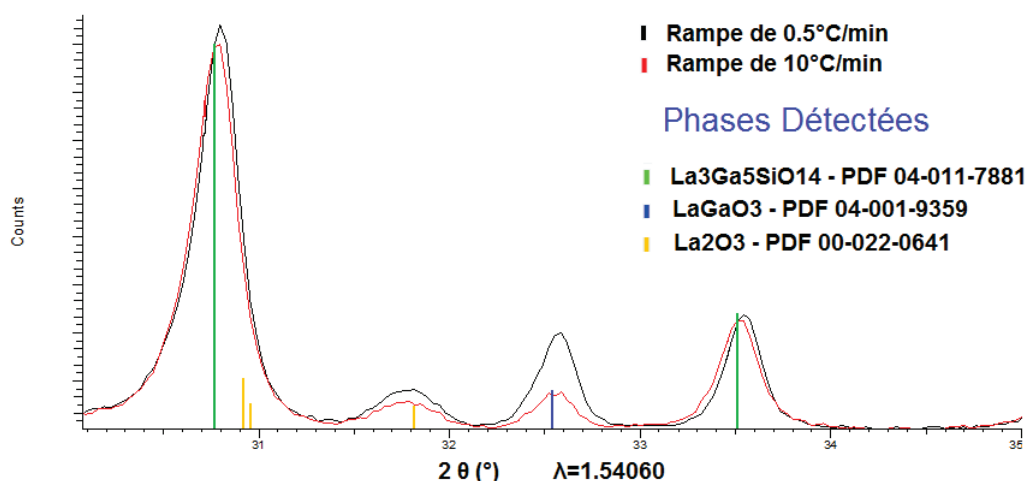
Pour cette étude, une synthèse de langasite à partir de précurseurs nitrates est réalisée. Nous formons une poudre en évaporant les solvants à l'étuve à 60°C. La poudre formée est séparée en 2 parties. La première est traitée thermiquement au four suivant une rampe de 10°C/min jusqu'à 1000°C. Le traitement se termine par un palier de 2 h à 1000°C. La descente en température ne dépend que de l'inertie du four. Une seconde partie de la poudre suit un traitement thermique selon une rampe de 0,5°C/min jusqu'à 1000°C suivi d'un palier de 2 h à cette température.

Une analyse par diffraction des rayons X sur poudre est réalisée. La figure 4.19a présente une superposition des diagrammes obtenus dans les mêmes conditions d'analyse pour des poudres recuites à 0,5°C/min et 10°C/min. Deux impuretés notées * pour La_2O_3 et ● pour LaGaO_3 sont identifiées dans les deux poudres. La poudre recuite à 0,5°C/min présente les pics d'impuretés les plus intenses, notamment pour LaGaO_3 . L'agrandissement des diagrammes présentés en figure 4.19b permet d'observer l'augmentation d'intensité du pic correspondant à la raie principale du LaGaO_3 .

Il semble donc qu'une rampe de montée à faible vitesse entraîne une formation plus importante de phases secondaires thermodynamiquement plus favorisées.



(a) Diagrammes DRX ($\lambda \text{ CuK}\alpha 1$) superposés de poudre de langasite recuites selon une rampe à $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ (noir) ou à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (rouge). Deux pics d'impuretés notées * pour La_2O_3 et ● LaGaO_3 sont présentées entre 31° et 33° . Le diagramme correspondant à la poudre recuite à $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ présente des pics d'impuretés plus importants démontrant une moins bonne pureté.



(b) Agrandissement entre 30° et 35° des diagrammes présentés figure 4.19a.

FIGURE 4.19

4.3.4.2 Influence de l'atmosphère de recuit

Le substrat $\text{Ni}_{95}\text{W}_5/\text{LZO}$ sur lequel nous souhaitons déposer la langasite est sensible à l'oxydation. Il était donc important de vérifier si l'obtention de langasite cristallisée de bonne qualité est possible sous atmosphère inerte. Nous avons alors étudié le traitement thermique sous air et sous atmosphère inerte.

Deux analyses thermiques différentielles ont été réalisées à partir de poudres issues de la même synthèse. La première est réalisée sous 100% Ar, la seconde sous 80% Ar + 20%

O₂. Au cours de l'analyse la température augmente selon une rampe de 10°C/min jusqu'à 1200°C. Une superposition de ces deux mesures est présentée en figure 4.20. On observe pour les deux courbes un comportement thermique très proche. L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre confirme la cristallisation de la langasite sous atmosphère inerte. La présence des nitrates et autres ligands oxygénés suffisent à leur autocombustion. Ces résultats sont encourageants car ils permettent d'envisager de recuire les dépôts sur substrat Ni₉₅W₅ sous atmosphère inerte.

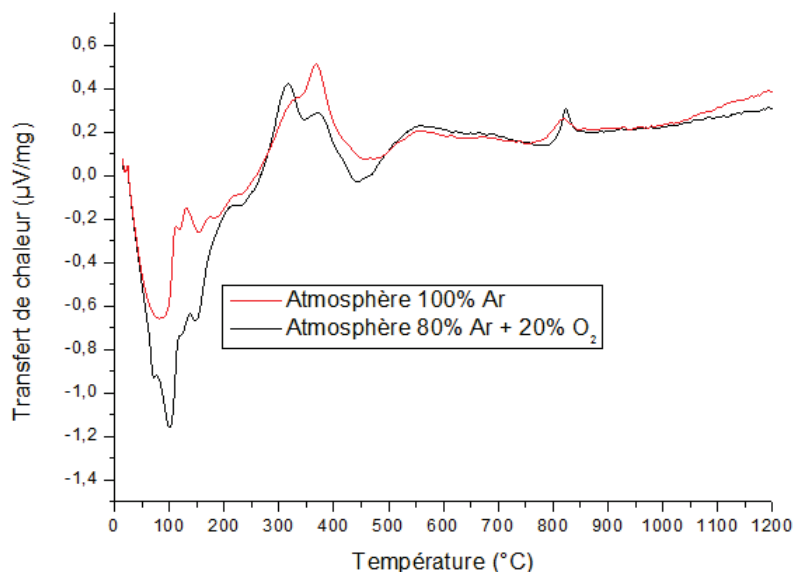


FIGURE 4.20 – Analyses thermo-différentielles de poudres issues de la même synthèse, sous atmosphère inerte (en noir), ou sous atmosphère 80% Ar et 20% O₂ (en rouge)

Toujours dans l'optique d'obtenir des films de langasite sur substrat Ni₉₅W₅/LZO sans oxyder ce dernier, des essais de recuits de poudres précurseurs de la langasite sous atmosphère réductrice ont été menés. Des traitements au four suivant une rampe de 10°C/min jusqu'à des températures comprises entre 1000°C et 1200°C sous un flux de gaz composé de 95% Ar et 5% H₂ n'ont jamais permis de cristalliser la langasite. En sortie de four, les poudres présentent une couleur grise. Cette couleur indique la présence de carbone graphitique dû à une mauvaise décomposition au cours du traitement thermique réalisé sous atmosphère réductrice. Les analyses par diffraction des rayons X sur poudre n'ont pas montré la présence de phase cristalline. Il semble donc que la synthèse sous atmosphère réductrice de la poudre de langasite à partir de sels de nitrates métalliques ne soit pas possible.

4.3.5 Étude de la solution : stabilité et viscosité

Dans la perspective de réaliser des dépôts de couches minces nous nous sommes intéressés aux caractéristiques des solutions précurseurs de la langasite. Nous avons contrôlé leurs stabilités dans le temps et leur viscosité. La stabilité des solutions à base de précurseurs nitrates métalliques ayant une concentration de 10^{-1} mol/L en lanthane s'est révélée excellente dans le temps, aucune précipitation ni gélification ou modification de l'aspect de la solution n'ont été observées dans une solution agée d'un an.

Pour la réalisation de dépôts, une solution visqueuse permet le dépôt de couches épaisses. Nous visons l'obtention de films d'épaisseur comprise entre 500 nm et 1 μ m. Nous cherchons donc l'obtention de solutions visqueuses.

Dans le cas d'une solution à base d'alcoxydes métalliques, le vieillissement est un paramètre important. En effet la cinétique de la réaction d'hydrolyse du TEOS est lente et le temps de vieillissement permet à cette réaction de se faire et d'initier les réactions de condensation. Il y a alors une augmentation de la viscosité par formation d'un réseau d'oligomères de plus en plus grand. Dans le cas de solutions à base de sels métalliques et d'un alcoxyde de silicium avec 8 sels métalliques pour 1 alcoxyde, l'augmentation de la viscosité par vieillissement n'est pas favorable. Nous avons mesuré la viscosité cinématique d'une solution de précurseurs nitrates de concentration 10^{-1} mol/L en lanthane. Elle est égale à 3,45 mm²/s. Nous n'avons pas observé d'évolution de cette valeur dans le temps. Les mesures à 2, 5 et 9 jours n'ont montré aucune différence significative.

Pour augmenter la viscosité nous avons utilisé des complexants permettant de coordonner les métaux entre eux. L'objectif est d'augmenter la viscosité des solutions tout en conservant la même sélectivité vis-à-vis de la formation de la langasite, ainsi que la même stabilité de la solution. Les complexants testés sont l'acide oxalique, l'acide propionique, le polyéthylène glycol (200 M) et le sorbitol. Hormis les synthèses à base d'acide oxalique, aucun essai réalisé avec les complexants n'a conduit à la formation de la langasite pure. Seules les synthèses utilisant l'acide oxalique en faible quantité (2 équivalents), ont donné un résultat intéressant. En faisant le rapport de stœchiométrie entre les atomes métalliques et l'acide oxalique, on a La : Ga : Si : ac-ox correspondant à 3 : 5 : 1 : 2. Dans le cas où plus de 2 équivalents sont ajoutés, la solution gélifie instantanément.

L'addition d'acide oxalique pour la synthèse de la langasite permet d'augmenter la viscosité de la solution. L'acide oxalique n'influence pas la sélectivité de la synthèse par rapport à la langasite. Dans le cas d'une synthèse contenant 2 équivalents d'acide oxalique, la mesure de viscosité cinématique donne une valeur de 3,90 mm²/s pour une solution de concentration 10^{-1} mol/L en lanthane. L'augmentation de la viscosité passe de 3,45 mm²/s pour la solution initiale à 3,90 mm²/s, soit une augmentation de 10%. Cette augmentation de la viscosité justifie l'utilisation de l'acide oxalique. Une analyse ATD-TG est réalisée selon une rampe de 10°C/min jusqu'à 1200°C à partir de poudres issues de synthèses de

la langasite à base de précurseurs nitrates additionnées d'acide oxalique. Cette analyse est présentée sur la figure 4.21. La superposition des courbes thermiques différentielles obtenues par les analyses de poudres avec ou sans ajout d'acide oxalique est présentée en figure 4.22. On peut constater la similitude entre les 2 courbes montrant que l'utilisation d'acide oxalique comme complexant influence très peu le comportement de la poudre pendant le traitement thermique. Les résultats obtenus pour les synthèses à partir d'une solution à base de nitrates et d'acide oxalique sont conformes aux attentes : une solution plus visqueuse conduisant à la formation de langasite pure.

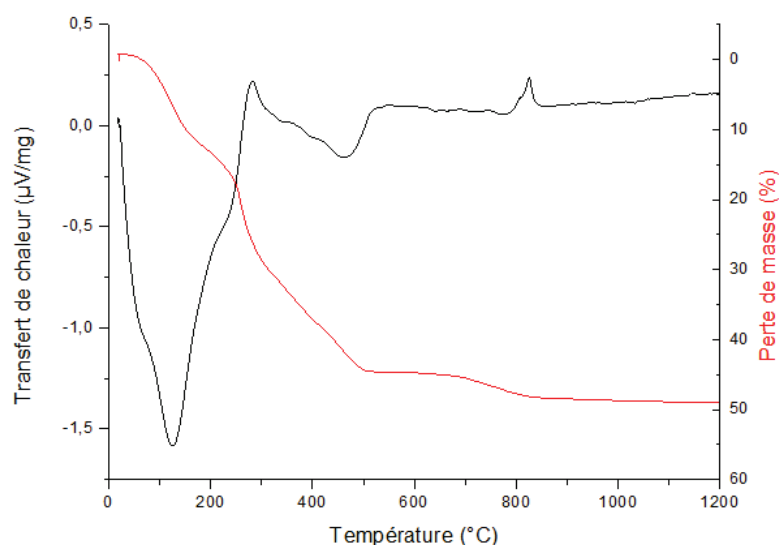


FIGURE 4.21 – Analyse ATD (en noir) ATG (en rouge) sous une atmosphère de 80% Ar 20% O₂ à partir d'une poudre préparée via les précurseurs nitrates additionnée d'acide oxalique

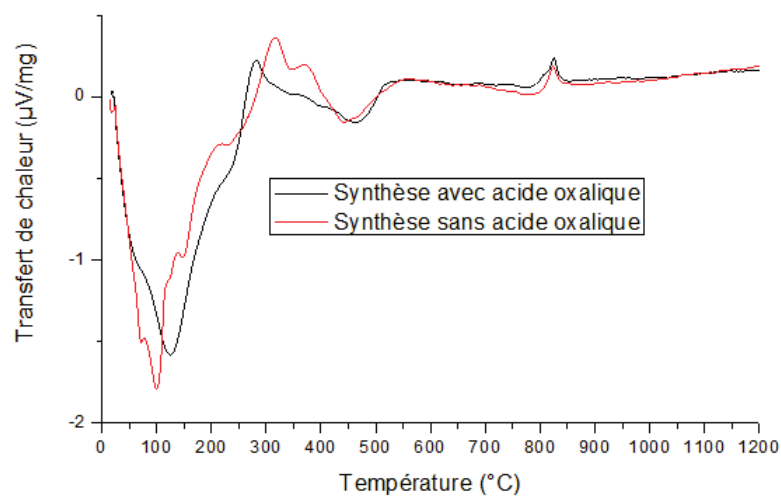


FIGURE 4.22 – Courbes thermo-différentielles comparant les comportements thermiques de poudres précurseurs de la langasite préparées avec (en noir) ou sans (en rouge) acide oxalique

4.3.6 Problème de reproductibilité de la synthèse de la poudre de langasite.

Nous avons réalisé un grand nombre de synthèses de poudre de langasite à partir de précurseurs nitrates. Dans de rares cas, 4 synthèses sur plus de 200, nous n'avons pas obtenu la langasite après traitement thermique de la poudre. Après 3 synthèses successives ratées, le renouvellement du flacon de TEOS a permis d'obtenir à nouveau la langasite. Les 4 synthèses conduisent toutes au même résultat, avec la formation d'une phase de type apatite. Nous allons discuter du résultat de ces synthèses de poudres ci-après. Notons également que nous avons aussi observé le même type de phase lors de l'étude des films de langasite.

Ainsi, la figure 4.23 montre le diffractogramme de poudre issue d'une telle synthèse mesuré sur le diffractographe D5000T. On identifie la présence de trois phases différentes identifiées comme : $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_6$ (PDF : 00-049-0443) [108], Ga_2O_3 (PDF : 00-041-1103) et $\text{La}_{2.67}\text{Si}_2\text{O}_8$ (PDF : 04-011-8463). Aucune phase ne correspond à la langasite.

La phase non stœchiométrique $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ (PDF : 00-049-0443) est isostructurale de la phases $\text{La}_5\text{Si}_3\text{O}_{13.5}$ (PDF : 04-015-3165) [109], $\text{La}_5\text{GaSi}_2\text{O}_{13}$ (PDF : 04-016-7513) [110] ou encore $\text{La}_{4.84}\text{Ga}_{0.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{13}$ (PDF : 04-016-7512)[110]. Ces phases isotypes ou solutions solides sont de type apatite. Il est difficile de différencier ces différents composés par une simple analyse de diffraction des rayons X. La figure 4.24, présentant une superposition des diagrammes de poudre simulés de $\text{La}_5\text{GaSi}_2\text{O}_{13}$, $\text{La}_5\text{Si}_3\text{O}_{13.5}$ et $\text{La}_{4.84}\text{Ga}_{0.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{13}$, illustre leurs similitudes. Les données cristallographiques de ces composés sont présentées dans le tableau 4.5. Il faut signaler que nous avons déjà observé la formation de ce type de phase dans les synthèses via les précurseurs chlorures (voir paragraphe 4.2.1).

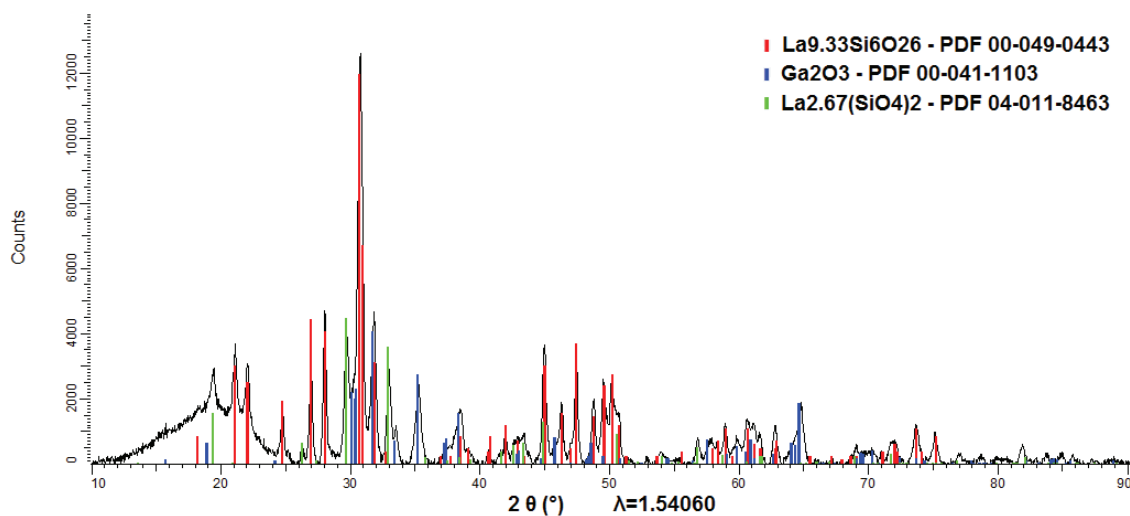


FIGURE 4.23 – Diagramme DRX (λ $\text{CuK}\alpha 1$) d'une poudre synthétisée à partir de précurseurs nitrates recuite à 1000°C . La synthèse n'a pas conduit à la formation de langasite. Les phases $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ (rouge), Ga_2O_3 (bleu) et $\text{La}_{2.67}\text{Si}_2\text{O}_8$ (vert) sont indexées.

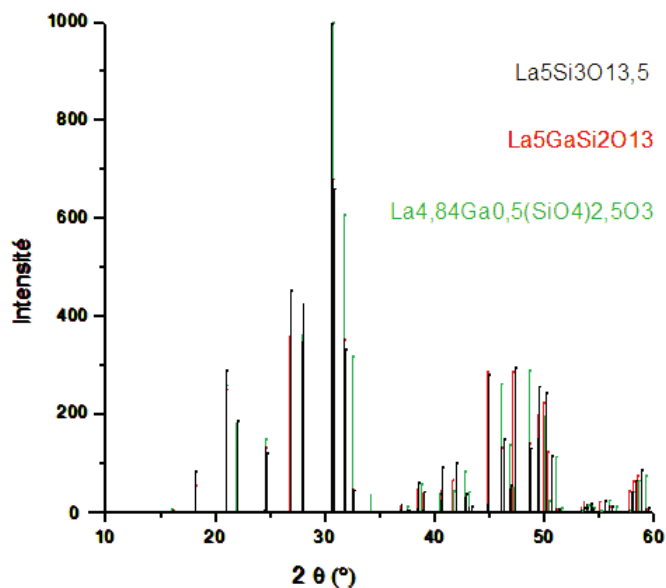


FIGURE 4.24 – Superposition de diffractogrammes de poudre simulés de $\text{La}_5\text{GaSi}_2\text{O}_{13}$ (PDF : 04-016-7513), $\text{La}_5\text{Si}_3\text{O}_{13,5}$ (PDF : 04-015-3165) et $\text{La}_{4,84}\text{Ga}_{0,5}\text{Si}_{2,5}\text{O}_{13}$ (PDF : 04-016-7512) montrant leurs similitudes

Tableau 4.5 – Données cristallographiques des phases de types apatites

	$\text{La}_5\text{GaSi}_2\text{O}_{13}$	$\text{La}_5\text{Si}_3\text{O}_{13,5}$	$\text{La}_{4,84}\text{Ga}_{0,5}\text{Si}_{2,5}\text{O}_{13}$	$\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$
N° PDF	04-016-7513	04-015-3165	04-016-7512	00-049-0443
Système	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal
Groupe d'espace	$P6_3/m$	$P6_3/m$	$P6_3$	$P6_3/m$
a (Å)	9,76992(2)	9,7161(1)	9,74413(2)	9,7128(5)
c (Å)	7,26788(3)	7,1940(1)	7,23155(2)	7,1858(5)
V (Å ³)	600,79	588,15	594,63	587,08
Z	2	2	2	1
Référence	[110]	[109]	[110]	[108]

4.3.7 Conclusion sur les synthèses à base de précurseurs nitrates

Au cours des travaux sur la synthèse à partir de précurseurs nitrates nous avons observé une bonne pureté des poudres de langasite formées. Nous avons réalisé un suivi de la synthèse au cours du traitement thermique qui nous a permis de proposer la présence de préformateurs nitrates et carbonates dans la poudre de langasite à partir de 500 °C et jusqu'à cristallisation. La cristallisation de la langasite sous atmosphère inerte est possible. À l'inverse nous ne sommes pas parvenus à former la langasite sous atmosphère réductrice. La bonne stabilité de la solution nous permet d'envisager l'utilisation de cette synthèse pour les dépôts de films minces de langasite. L'ajout d'acide oxalique au cours de la synthèse jouant le rôle de complexant permet d'augmenter la viscosité de la solution de 10% et devrait ainsi favoriser la formation de films épais pour nos travaux futurs.

4.4 Synthèse à base de précurseurs acétylacétonates

Le précurseur acétylacétonate $\text{Ga}(\text{acac})_3$ a été réalisé à partir des précurseurs de GaCl_3 . Nous avons suivi un protocole inspiré de la synthèse de $\text{Co}(\text{acac})$ [111] et de $\text{Al}(\text{acac})$ [112] : 10^{-3} mol de GaCl_3 (0,1760 g) sont solubilisés dans 5 mL d'éthanol et 1 mL d'acétylacétone (10^{-2} mol soit un rapport $\text{Ga}/\text{acac} = 0,1$) est additionné. Le mélange est porté à reflux pendant 1h30. Après arrêt du chauffage et refroidissement de la solution l'ajout de 2 mL d'une solution d'ammoniaque à 50% entraîne la précipitation de $\text{Ga}(\text{acac})_3$. Une recristallisation à chaud dans l'éthanol suivi d'une filtration et d'une évaporation des solvants permet l'obtention de cristaux de $\text{Ga}(\text{acac})_3$. $\text{Ga}(\text{acac})_3$ est particulièrement intéressant pour son caractère anhydre. Parmi les synthèses réalisées avec ce type de précurseurs seule sera décrite celle ayant conduit à la langasite.

4.4.1 Synthèse et caractérisation

Nous avons suivi le mode opératoire suivant : 0,1311 g (5×10^{-4} mol) de $\text{La}(\text{acac})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 0,1834 g (3×10^{-4} mol) de $\text{Ga}(\text{acac})_3$ sont placés dans un ballon et solubilisés par une forte agitation dans un mélange constitué de 1,5 mL d'éthanol et 1,5 mL de PEG (200 M). Puis 22,4 μL (10^{-4} mol) de TEOS sont additionnés et le mélange est chauffé à 90°C pendant 2 heures. Il est nécessaire d'avoir 4 molécules d'eau par molécule de TEOS pour une hydrolyse complète. Il faut donc ajouter l'eau nécessaire pour s'en assurer.

La solution est placée à l'étuve à 200°C éliminant ainsi une grande partie du PEG. La poudre ainsi obtenue est couleur caramel. Le traitement thermique se fait selon une rampe de montée de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1000°C suivie d'un palier de 2 h. L'atmosphère de recuit est contrôlée, nous avons travaillé sous air.

En sortie de four, on obtient une poudre qui est analysée par diffraction des rayons X. La poudre après traitement thermique sous air est blanche.

4.4.1.1 Étude structurale par DRX sur poudre de langasite

Le diffractogramme de poudre de la langasite recuite à 1000°C sous air présenté en figure 4.25 a été enregistré sur un diffractomètre D5000T à la longueur d'onde du cuivre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Le diffractogramme est parfaitement identifié comme étant $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$; et a donc été affiné par la méthode Le Bail dans le groupe $P321$ avec le logiciel Fullprof [113]. Les paramètres de mailles obtenus sont :

$$a = b = 8,1668(2) \text{ \AA}, c = 5,0936(2) \text{ \AA} \text{ et } V = 297,20(1) \text{ \AA}^3$$

Les résultats d'affinement donnent les facteurs de reliabilité suivants :

$$R_p = 10,8 ; R_{exp} = 12,08 ; \chi^2 = 1,38$$

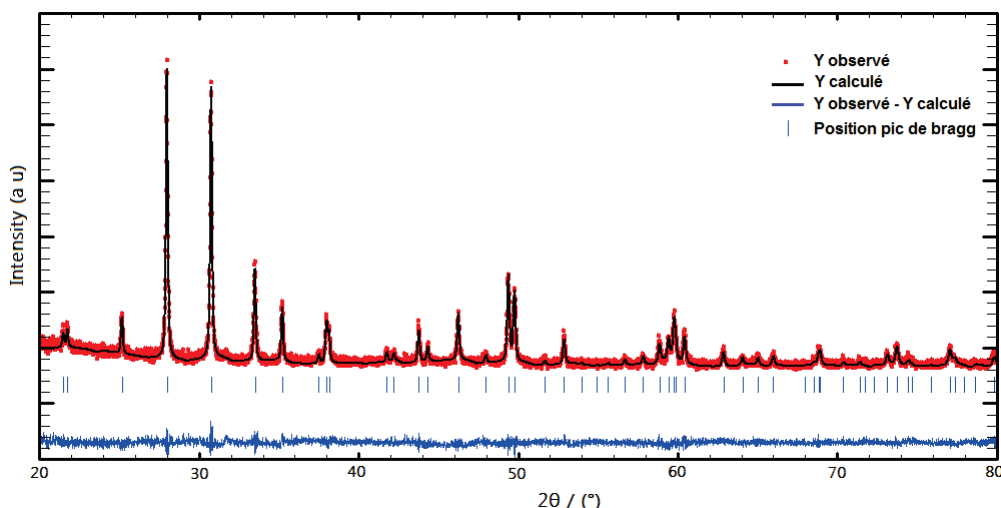


FIGURE 4.25 – Diagramme DRX (λ CuK α 1) d'une poudre de langasite synthétisée à partir de précurseurs acétylacétonates et recuite à 1000°C. Le diagramme est affiné dans le groupe $P321$ avec la méthode Le Bail.

La courbe différence montre la pureté de la poudre langasite obtenue. Cette synthèse permet donc de former de la langasite presque pure.

4.4.1.2 Analyses thermiques

Une analyse thermique différentielle couplée à une analyse thermo-gravimétrique est réalisée sous une atmosphère 80% Ar et 20% O₂ avec une rampe de montée en température de 10°C/min jusqu'à 1000°C. Cette mesure, couplée à l'analyse des gaz de décomposition par spectrométrie de masse est réalisée sur une poudre précurseur préalablement recuite à 200°C.

Les courbes ATD-TG sont présentées en figure 4.26. La figure 4.27 présente une superposition de courbes de suivi des pressions partielles des gaz de décomposition par spectrométrie de masse et de la courbe de perte de masse par analyse thermo-gravimétrique. L'étude suit particulièrement les rapports m/z égaux à 18 (H₂O), 28 (CO), 30 (NO) et 44 (CO₂).

On observe sur la courbe d'ATD un pic endothermique avec un maximum autour de 110°C associé à une perte de masse d'environ 4% de la masse initiale. Ce pic correspond d'après les courbes de spectrométrie de masse à la perte d'eau. Cette eau provient probablement du caractère hygroscopique de la poudre. La perte d'eau se poursuit jusqu'à 250°C associée à une perte de masse de 3% et s'explique aussi par la condensation des groupements hydroxyles M-OH qui réagissent 2 à 2 formant ainsi des groupements M-O-M et H₂O. A 350°C un pic relativement large sur la courbe d'ATD correspond à une perte de masse de 35% environ. Cette perte de masse importante est identifiée par l'analyse de spectrométrie de masse comme un départ simultané de CO, CO₂ et H₂O. Ces gaz cor-

respondent à la combustion des ligands acétylacétonates et des chaînes de polyéthylène glycol. Le départ d'eau à 350°C s'explique encore par la condensation des groupements hydroxyls. Dans l'intervalle de température compris entre 500°C et 700°C une perte de masse de 3% environ est associé à un phénomène exothermique de faible amplitude. Finalement un pic exothermique très intense présentant un onset à 720°C et un maximum à 760°C est identifié comme étant le pic de cristallisation de la langasite associé à une perte de masse de 8%. En effet l'analyse par diffraction des rayons X révèle le caractère amorphe de la poudre recuite à 700°C tandis que la poudre recuite à 800°C est parfaitement cristallisée et correspond à une phase de langasite pure. D'après la mesure de spectrométrie de masse, la cristallisation de la langasite se fait avec un dégagement important de CO_2 et d'un peu de CO, éliminant ainsi les carbonates issus de la combustion des ligands organiques.

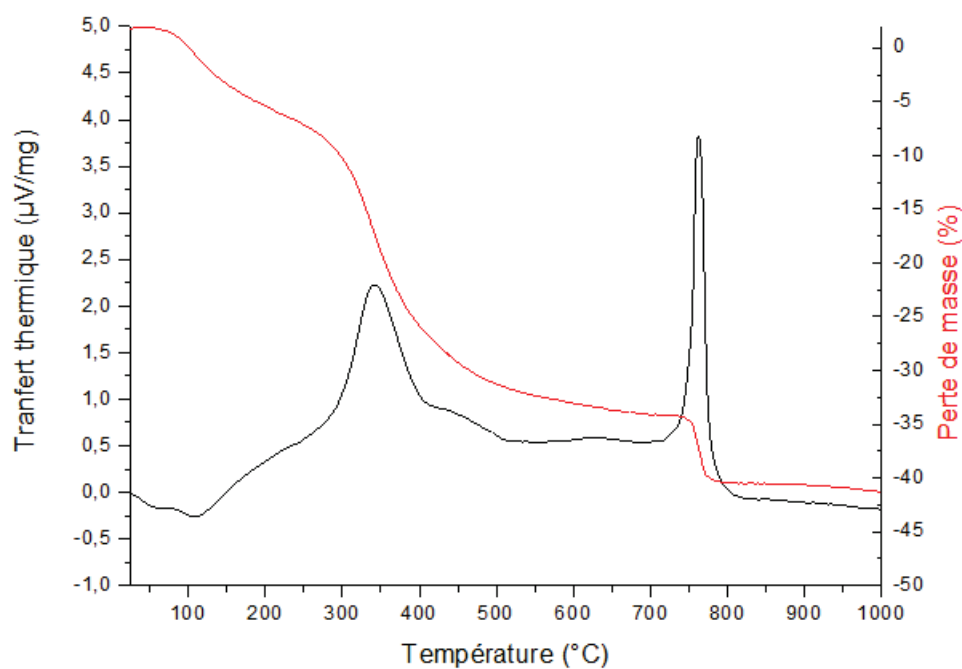


FIGURE 4.26 – Mesure ATD-TG réalisée sur une poudre préparée à partir de précurseurs acétylacétonates, sous atmosphère 80% Ar et 20% O_2

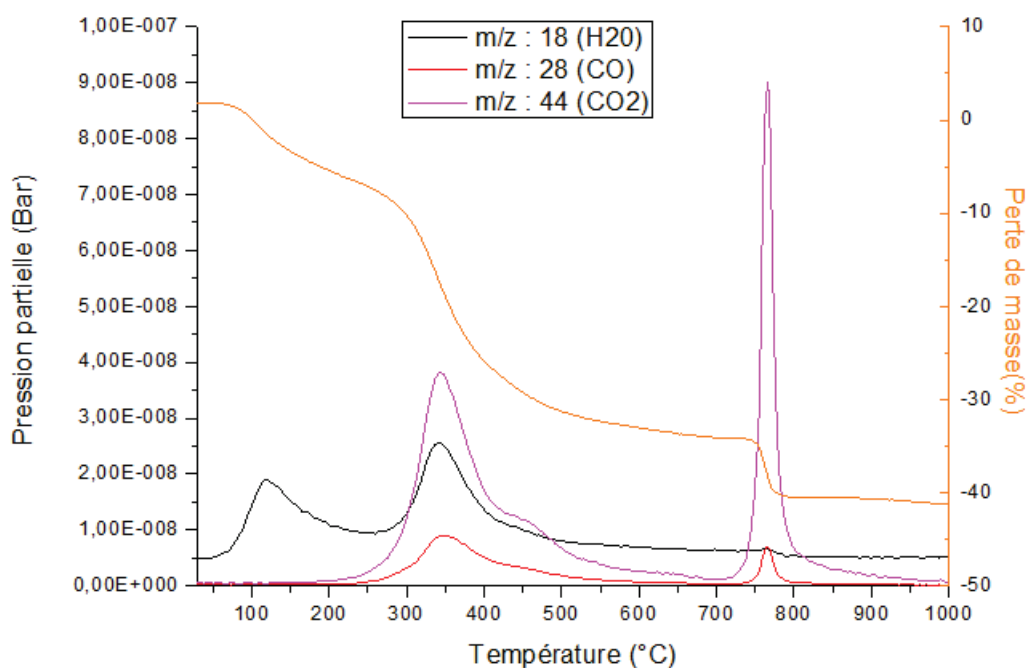


FIGURE 4.27 – Analyse thermo-gravimétrique couplée à une mesure de spectrométrie de masse analysant les gaz de décomposition d'une poudre précurseur de la langasite préparée à base d'acétylacétonates métalliques

4.4.1.3 Analyses infra-rouge

Pour ces analyses, des échantillons sont préparés à partir d'une même synthèse de la langasite à base de précurseurs acétylacétonates. Le traitement thermique de chaque échantillon de poudre est réalisé en suivant une rampe de montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les recuits sont faits tous les 100°C jusqu'à 1000°C . Une analyse infra-rouge du liquide obtenu à 100°C permet d'identifier uniquement la présence du polyéthylène glycol. La première poudre obtenue à 200°C , présente une couleur caramel. Une analyse infra-rouge par transformée de Fourier (FTIR) est réalisée sur chaque poudre obtenue.

La figure 4.28 présente les 2 spectres IR obtenus pour les poudres recuites à 200°C et 300°C . La superposition des spectres mesurés pour la poudre à 200°C et le précurseur d'acétylacétonate de lanthane est présentée figure 4.29. Le tableau 4.6 permet de comparer précisément les raies des 2 spectres. On peut constater que certaines raies se retrouvent sur les deux spectres, telles que les raies notées A, B, D ou encore E. On peut donc conclure que la poudre recuite à 300°C contient encore des acétylacétonates.

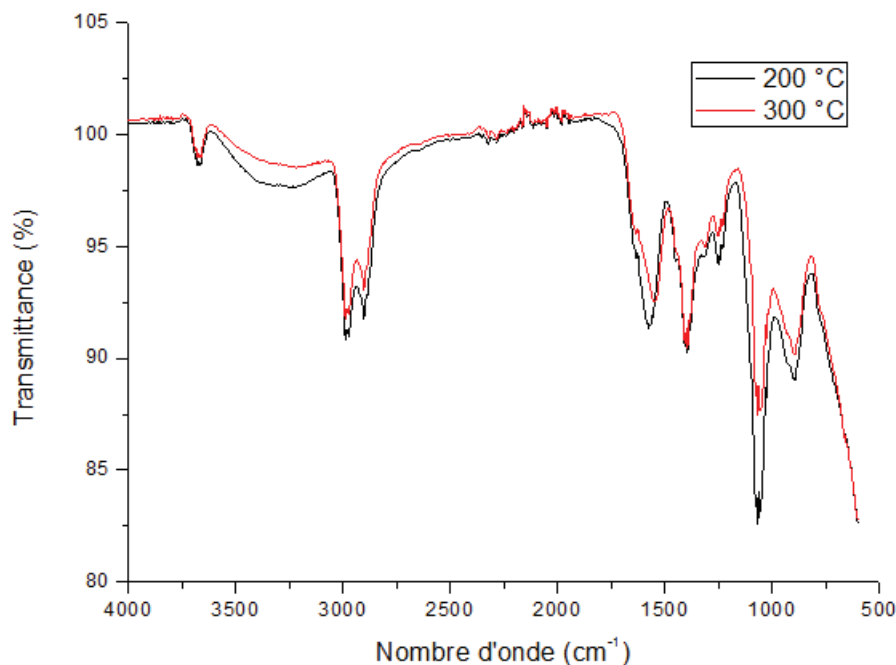


FIGURE 4.28 – Spectres IR de poudres précurseurs de la langasite à base de précurseurs acétylacétonate recuites à 200°C et 300°C .

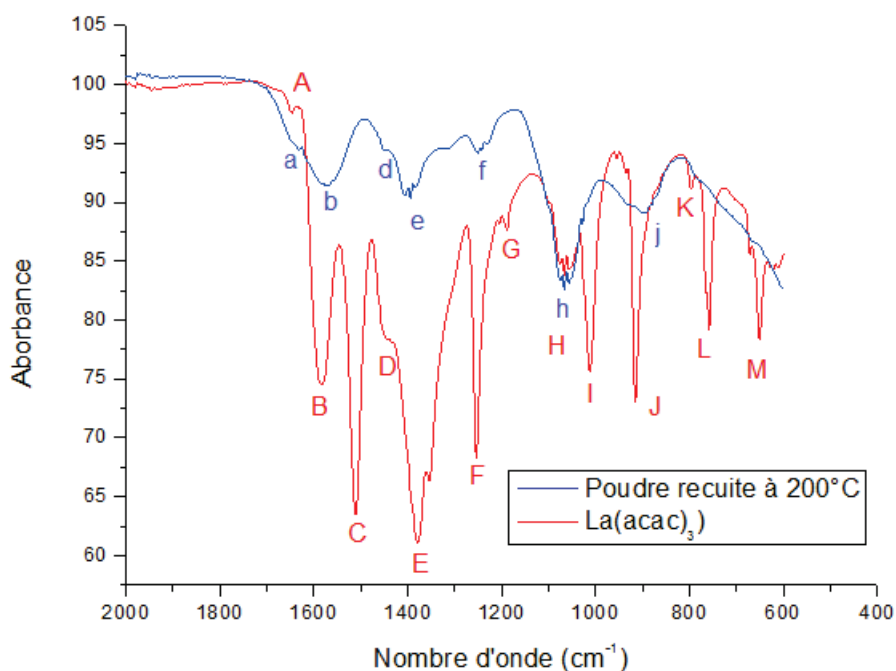


FIGURE 4.29 – Spectres IR superposés du précurseur acétylacétonate de lanthane et de la poudre recuite à 200°C.

Tableau 4.6 – Nombre d'onde des raies identifiées dans les spectres présentés figure 4.29.

raie mesurée sur la poudre de $\text{La}(\text{acac})_3$	nombre d'onde (cm^{-1})	raie mesurée sur la poudre recuite à 200°C	nombre d'onde (cm^{-1})
A	1650	a	1640
B	1580	b	1570
C	1516	-	-
D	1450	d	1445
E	1380	e	1400
F	1250	f	1245
G	1200	-	-
H	1060	h	1060
I	1010	-	-
J	910	j	900
K	800	-	-
L	760	-	-
M	650	-	-

La figure 4.30 présente une superposition de spectres mesurés sur des poudres recuites entre 500°C et 700°C. On observe une diminution des intensités des raies observées quand la température augmente. Les raies *a* à 1480 cm^{-1} , *d* à 1060 cm^{-1} et *e* à 900 cm^{-1} correspondent notamment à des bandes de vibration du carbonate (CO_3^{2-}) [105]. Les raies

b et c mesurées respectivement à 1340 cm^{-1} et 1245 cm^{-1} sont attribuées à des raies de vibration de méthyl (CH_3) issu de résidus de l'éthanol utilisé pour nettoyer le spectromètre. Le tableau 4.7 présente l'attribution des raies observées sur le spectre 4.30. Ces spectres permettent donc de confirmer la présence de composés de types carbonates dans la poudre précurseur de la langasite entre 500°C et 700°C .

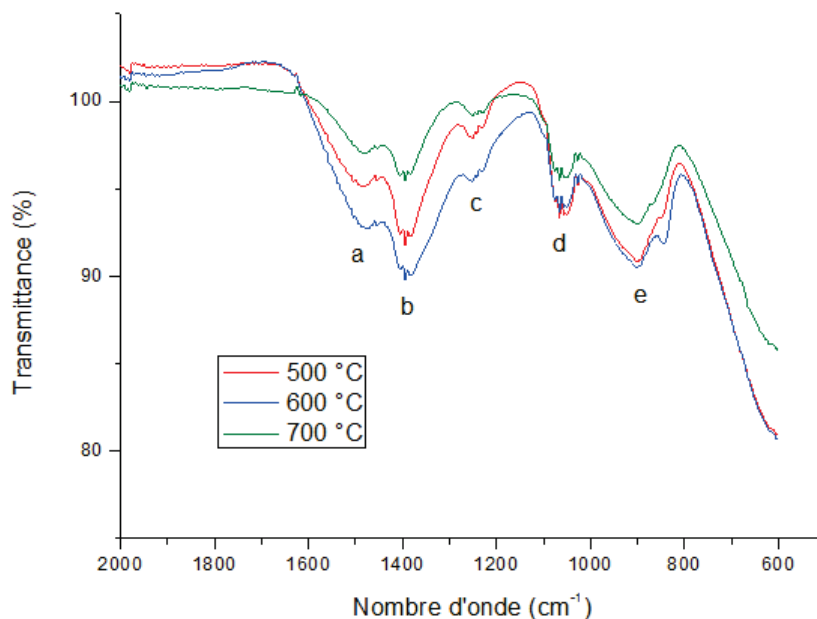


FIGURE 4.30 – Spectres superposés des poudres à base de précurseurs acétylacétonates recuites entre 500°C et 700°C

raie	nombre d'onde (cm^{-1})	attribution	référence
a	1480	$\text{CO}_3^{2-} \nu_3$	[105]
b	1340	$\text{CH}_3 \nu_1 + \delta_2$	[107]
c	1245	$\text{CH}_3 2\nu_2$	[107]
d	1060	$\text{CO}_3^{2-} \nu_1$	[105]
e	900	$\text{CO}_3^{2-} \nu_2$	[105]

Tableau 4.7 – Attribution des raies observées sur le spectre présenté figure 4.30

La figure 4.31 présente les spectres IR de poudres recuites à 800°C , 900°C et 1000°C . On retrouve sur ces spectres les mêmes bandes d'absorption que sur les spectres IR de poudres de langasite cristallisées à partir de synthèses à base de précurseurs nitrates [105, 107]. Les bandes A, C, D, E et F correspondent aux bandes de résonance issues des résidus d'alcool permettant de nettoyer l'appareillage. On identifie à nouveau une bande notée G (1070 cm^{-1}) correspondant à la liaison Si-O; la bande K (890 cm^{-1}) correspondant à La-O et Ga-O et L (640 cm^{-1}) est identifiée comme une bande de résonance de la liaison La-O [78].

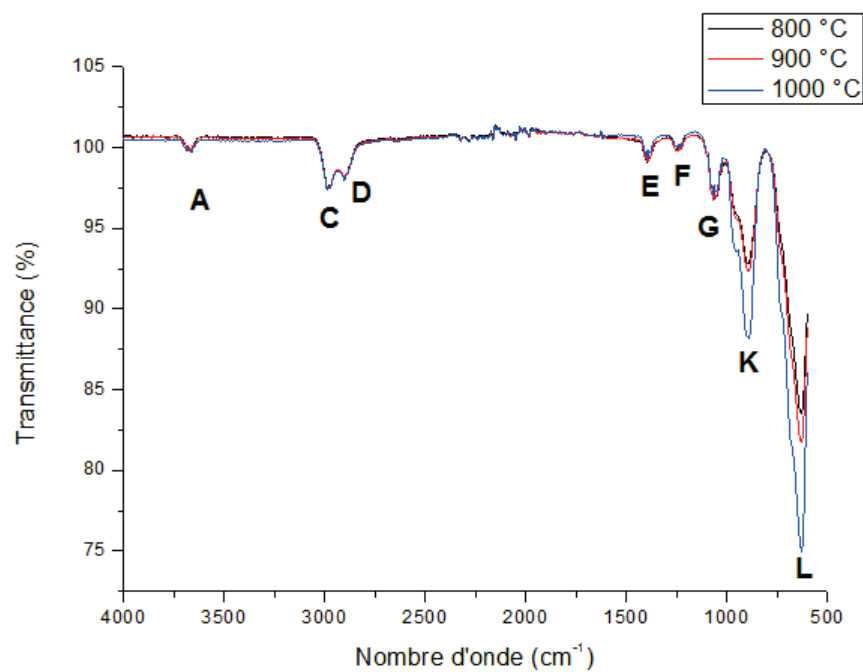


FIGURE 4.31 – Spectres infra-rouge de poudres de langasite obtenues à partir d’une synthèse à base de précurseurs acétylacétonates et recuites à 800°C, 900°C et 1000°C. La bande G correspond à la liaison Si-O, les bandes K et L à la liaison La-O.

4.4.2 Traitements thermiques sous atmosphères inerte et réductrice

Nous avons étudié l'influence des atmosphères, inerte ou réductrice, pour les traitements thermiques de ces poudres réalisées selon une rampe de montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1450°C suivie d'un palier de 2 h à cette température. L'atmosphère dans le four est contrôlée par, soit un flux continu de N_2 pour une atmosphère inerte, soit un flux de Ar avec 5% de H_2 pour une atmosphère réductrice. À la fin des traitements thermiques les poudres recuites sous atmosphère réductrice ou inerte présentent dans les deux cas une couleur grise, suggérant que la poudre contient toujours du carbone pyrolytique. Ces atmosphères ne semblent donc pas permettre la dégradation totale des précurseurs. Une analyse par diffraction des rayons X des poudres recuites à 1450°C ne montre aucun pic, les poudres grises restent donc amorphes.

Une analyse thermo-différentielle couplée à une analyse thermo-gravimétrique est réalisée sous une atmosphère 100% Ar avec une rampe de montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1500°C .

La courbe ATD-TG est présentée en figure 4.32. La courbe thermique différentielle est composée d'un premier pic endothermique entre 20°C et 350°C . Ce signal est associé à une perte de masse d'environ 4%. Sur la plage de température comprise entre 350°C et 1000°C , on observe un très large signal exothermique composé de plusieurs pics présentant des maxima à 420°C , 552°C , 647°C ou 840°C . Ce dernier pic à 840°C pourrait correspondre à un pic de la cristallisation semblable aux pics de cristallisation de la langasite observés précédemment. Sur cette plage de température entre 350°C et 1000°C la courbe de thermo-gravimétrie présente 2 points d'inflexion à 550°C et 790°C associés à des pertes de masse successives d'environ 9% et 4%. Au-delà de 1000°C , on distingue 2 pics endothermiques à 1038°C et à 1145°C associés à des pertes de masse de 7% et 5%. Entre 1150°C et 1350°C , une perte de masse d'environ 2% ne correspond à aucun pic sur la courbe thermique différentielle. Il nous est très difficile d'identifier ces pics, néanmoins un contrôle par diffraction des rayons X nous a montré que la poudre reste amorphe après un traitement thermique à 1450°C . Aucun pic détecté sur la courbe thermique différentielle ne correspond à un pic de cristallisation.

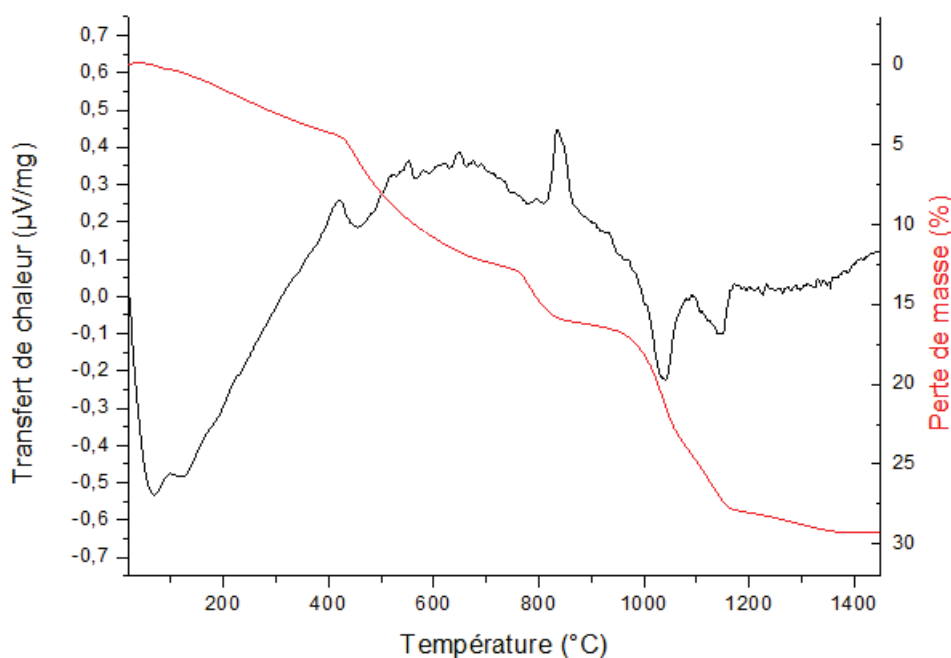


FIGURE 4.32 – Mesure ATD-TG réalisée sur une poudre préparée à partir de précurseurs acac, sous atmosphère inerte

4.4.3 Conclusion sur les travail avec les précurseurs acétylacétonates

La synthèse à base de précurseurs acétylacétonates décrite permet la cristallisation d'une phase pure de langasite dès 750°C. Nous avons également réalisé un suivi de la poudre au cours du traitement thermique qui nous a permis d'identifier la présence de précurseurs de type carbonate dans la poudre recuite entre 500°C et 700°C.

Néanmoins, un problème de stabilité des solutions ne nous a pas permis d'envisager de travailler avec cette synthèse pour nos dépôts de couches minces. Lors du refroidissement, on observe en quelques minutes une précipitation. La récupération de ce précipité et son analyse a montré qu'il s'agit d'acétylacétonate de gallium. La solution n'étant pas stable, il n'est pas envisagé de l'utiliser pour des dépôts.

4.5 Récapitulatif des synthèses et conclusion

Le tableau 4.8 présente les différentes synthèses que nous avons réalisées montrant la diversité des résultats obtenus.

Ainsi le choix des précurseurs, du solvant, et du complexant entraine parfois l'obtention de différents oxydes comme La_2O_3 , Ga_2O_3 , $La_4Ga_2O_9$ et $LaGaO_3$ en plus de la langasite.

Tableau 4.8 – Récapitulatif des synthèses

Précurseurs	Solvant	Ligands	Résultats
$Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ $LaCl_3 \cdot xH_2O$, TEOS	Éthanol	-	La_2O_3 , Ga_2O_3
$LaCl_3 \cdot xH_2O$, $GaCl_3$ TEOS	Éthanol	-	Voir 4.2
$La(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ TEOS	Acide propionique	Acide propionique	$La_4Ga_2O_9$
	Éthanol	PEG (200)	$LaGaO_3$ et LGS
	Éthanol	Sorbitol	$LaGaO_3$ et LGS
	Éthanol	Acide oxalique (4 éq)	gélification immédiate
	Éthanol	-	LGS voir 4.3
	Éthanol	Acide oxalique (2 éq)	LGS voir 4.3
	Isopropanol	-	LGS
	Isopropanol	Acide oxalique (2 éq)	LGS
$La(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ $Ga(acac)_3$, TEOS	Éthanol	-	La_2O_3 , Ga_2O_3
	Éthanol	PEG (200)	La_2O_3 , Ga_2O_3 + LGS
	Éthanol	Acide oxalique	La_2O_3 , Ga_2O_3 + LGS
	Acide propionique	Acide propionique	La_2O_3 , Ga_2O_3 , $LaGaO_3$
$La(acac)_3$, $Ga(acac)_3$, TEOS	Éthanol	-	La_2O_3 , Ga_2O_3 + LGS
	Éthanol	Acide oxalique	La_2O_3 , Ga_2O_3 + LGS
	Éthanol	Acide propionique	La_2O_3 , Ga_2O_3 , $LaGaO_3$
	Acide propionique	Acide propionique	La_2O_3 , Ga_2O_3 + LGS
	Éthanol	Sorbitol	Ga_2O_3 + LGS
	Éthanol	PEG (800)	Ga_2O_3 + LGS
	Éthanol	PEG (6000)	$LaGaO_3$, Ga_2O_3 + LGS
	Éthanol	PEG (200)	LGS voir 4.4
	Éthanol	PEG (200) + acide oxalique	LGS

La formation d'un composé ternaire comme la langasite a demandé un travail important de synthèses. Nous avons pu montrer clairement que l'utilisation des précurseurs chlorures conduit à la formation initiale de la phase $LaOCl$, bloquant l'obtention de la langasite pure. L'utilisation de l'acide propionique avec les nitrates semble favoriser la formation de $La_4Ga_2O_9$. Dans le cas de synthèses à partir de précurseurs acétylacétonates dans un solvant composé d'éthanol et de PEG on obtient une bonne pureté de la langasite.

L'utilisation de précurseurs moléculaires permet d'abaisser la température de cristallisation d'un composé comparé à la synthèse par voie solide qui nécessite la fusion des

oxydes. Pour la suite de nos travaux nous retenons la solution de synthèse basée sur les précurseurs nitrates dans l'éthanol. Cette synthèse permet l'obtention d'une solution stable conduisant à la formation de la langasite après traitement thermique.

Chapitre 5

Dépôts de langasite

Sommaire

5.1	Dépôts sur substrat $\text{Ni}_{95}\text{W}_5/\text{LZO}$	98
5.1.1	Traitement thermique sous vide	100
5.1.2	Traitements thermiques sous atmosphère réductrice	100
5.1.3	Conclusion du travail sur les substrats $\text{Ni}_{95}\text{W}_5/\text{LZO}$	102
5.2	Dépôts sur substrat silicium (100)	103
5.2.1	Protocole de dépôt et traitement thermique	103
5.2.2	Optimisation de l'état de surface	105
5.2.3	Caractérisation cristallographique	108
5.2.4	Conclusion du travail sur les substrats Si (100)	110
5.3	Dépôts sur substrat MgO (100)	111
5.3.1	Protocoles de dépôt et traitement thermique	111
5.3.2	Optimisation des dépôts	111
5.3.3	Épaisseur des couches minces de langasite	118
5.3.4	Étude cristallographique	121
5.3.5	Dégradation de la langasite	132
5.3.6	Caractéristiques piézoélectriques	138
5.3.7	Conclusion des dépôts sur $\text{MgO}(100)$ et perspectives	140
5.4	Dépôts sur substrat $\text{MgO}(111)$	141
5.4.1	Dépôt et analyse cristalline	141
5.4.2	Dégradation du film	143
5.4.3	Conclusion des dépôts sur MgO (111)	144
5.5	Dépôts sur substrat MgAl_2O_4 (111) de type spinelle	145
5.5.1	Aspect morphologique	145
5.5.2	Caractéristiques cristallographiques	146
5.5.3	Conclusion et Perspectives	148

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté la mise au point de solutions stables utilisables pour la réalisation de films minces de langasite par voie chimique. Dans ce chapitre, nous présenterons les dépôts de ces solutions réalisés sur différents substrats orientés en vue d'obtenir des films texturés. Rappelons que la langasite cristallise dans le groupe d'espace trigonal $P321$ avec les paramètres de maille hexagonale suivants : $a=8,176(4)$ Å, $c=5,108(3)$ Å, $V=295,7(1)$ Å³.

Les dépôts sont réalisés à partir des solutions à base de précurseurs nitrates mises au point précédemment. Les méthodes de dépôts utilisées sont le dip-coating et le spin coating. Après dépôt, un traitement thermique permet de cristalliser le film déposé.

Dans une première partie nous présenterons les dépôts de films de LGS sur $\text{Ni}_{95}\text{W}_5/\text{LZO}$. Cette première partie correspond à l'objectif initial de ce travail de recherche où nous travaillons à l'élaboration de films minces texturés de langasite sur substrats souples bi-texturés. Dans un second temps nous chercherons à comprendre la croissance de la langasite sur substrats monocristallins. Tous ces substrats cubiques seront orientés suivant l'axe quaternaire par analogie à la structure cubique du substrat $\text{Ni}_{95}\text{W}_5/\text{LZO}$: silicium Si (100), oxyde de magnésium MgO (100) ou suivant l'axe ternaire plus favorable à une croissance texturée de la langasite : oxyde de magnésium MgO (111), aluminat de magnésium MgAl_2O_4 (111) de structure spinelle.

5.1 Dépôts sur substrat $\text{Ni}_{95}\text{W}_5/\text{LZO}$

Un des objectifs de la thèse est le dépôt de langasite sur substrats souples de Ni_{95}W_5 recouvert de LZO ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) schématisé figure 5.1. Ce substrat a été largement étudié au laboratoire et utilisé pour la fabrication de rubans supraconducteurs texturés d' YBaCuO [1, 2, 3].

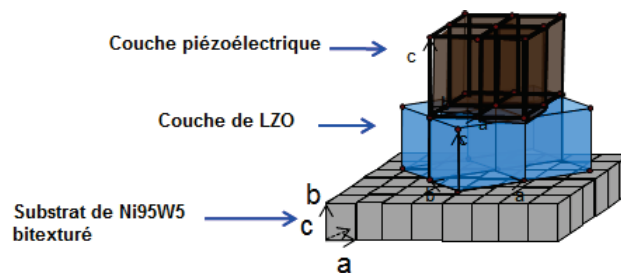


FIGURE 5.1 – Schéma représentant l'empilement métal, diélectrique, piézoélectrique

L'intérêt principal de cet empilement dont la fabrication est maîtrisée à l'institut Néel est sa souplesse. Une des difficultés de l'utilisation de ce substrat vient de sa sensibilité à l'oxydation. Les traitements thermiques doivent donc être réalisés sous atmosphère réductrice.

Le substrat est composé de nickel (structure CFC) dopé à 5% atomique de tungstène (noté $Ni_{95}W_5$) sur lequel est déposée une couche composée de $La_2Zr_2O_7$ (LZO). LZO cristallise dans le groupe d'espace cubique $Fd-3m$ avec le paramètre de maille suivant : $a=10,786 \text{ \AA}$, $V=1257,26 \text{ \AA}^3$.

Le substrat souple $Ni_{95}W_5$ est fourni par la société Nexans sous forme de rouleau de 1 centimètre de large avec une épaisseur de 80 μm . La couche tampon de LZO joue un rôle de protection du métal. Le dépôt du LZO est maîtrisé au laboratoire par une technique de chimie douce décrite ci après [1]. Le protocole utilise des précurseurs acétylacétonates, $La(acac)_3$ et $Zr(acac)_4$ qui sont dissous dans l'acide propionique puis chauffés à 160°C pendant 2 minutes. La solution obtenue est de couleur jaune orangée ; elle est utilisée après filtration, avec des pores de 0,2 μm , pour faire les dépôts. Les couches sont déposées par dip coating, séchées par un chauffage infra rouge à 60°C, puis traitées thermiquement pour obtenir la cristallisation des couches. Le traitement thermique s'effectue en 2 étapes. Une première rampe sous vide, avec une montée à 550°C/h jusqu'à 350°C et un plateau de 1 heure à 350°C, correspondent à une étape de pyrolyse. Une seconde rampe à nouveau à 550°C/h jusqu'à 960°C sous argon hydrogéné avec un maintien à cette température pendant 30 min, correspond à la croissance cristalline. Au final la couche obtenue de LZO est texturée selon (400).

Dans le chapitre précédent nous avons montré la possibilité d'obtenir de la langasite sous atmosphère inerte. Malheureusement nous n'avons jamais formé de poudre de langasite dans des conditions réductrices. Il est néanmoins important de faire quelques essais. Le comportement d'une couche mince lors de sa cristallisation est différent du cas d'une poudre. La quantité très faible de produit à cristalliser, les interactions couche-substrat ou encore la différence de configuration de l'échantillon pendant le traitement thermique, sont autant d'arguments permettant d'envisager la cristallisation de la langasite sous atmosphère réductrice. Le substrat recouvert d'un film mince de solution est placé à plat sur une plaquette et déposée dans le four permettant un balayage du gaz à la surface de l'échantillon, alors qu'une poudre est recuite dans un creuset où un balayage homogène de gaz est plus difficilement réalisé.

Notons également que le $Ni_{95}W_5$ comme le LZO présentent une structure cubique, tandis que la langasite présente une structure trigonale. Il n'y a donc pas de correspondance d'organisation cristalline entre les deux composés.

5.1.1 Traitement thermique sous vide

Nous avons observé lors des premiers traitements thermiques l'oxydation du substrat de $\text{Ni}_{95}\text{W}_5/\text{LZO}$. Or lors de la croissance du LZO il n'y a aucune oxydation du substrat. Cette croissance est réalisée au cours d'un traitement thermique dont une première partie correspondant à la calcination des précurseurs est réalisée sous vide. Nous décidons donc d'adapter le traitement thermique appliqué pour la cristallisation de LZO à nos propres dépôts.

Un dépôt est réalisé, avec une solution à base de précurseurs nitrates sans ajout d'acide oxalique, par dip-coating avec une vitesse de retrait de 66 mm/min. Le dépôt est suivi d'un séchage à 60°C par lampe IR pendant 5 min. Le traitement thermique est réalisé au four en 2 étapes. La première étape est réalisée sous vide avec une rampe à 10°C/min jusqu'à 600°C suivi d'un plateau d'une heure à cette température. Un flux d'argon hydrogéné est mis en place à la fin du palier avant de commencer la seconde partie du traitement. La deuxième partie du traitement thermique est composée d'une rampe à 10°C/min jusqu'à 900°C puis d'un palier de 2 heures à cette température. La descente en température, toujours sous flux d'argon hydrogéné, suit l'inertie du four.

L'échantillon obtenu ne présente pas de défaut à l'œil nu. Une analyse par diffraction des rayons X en mode θ - 2θ est réalisée sur le diffractomètre de texture et est présentée en figure 5.2. L'identification de tungstate de nickel NiWO_4 et d'oxyde de nickel NiO révèle l'oxydation du substrat. Le pic de LZO est identifié, mais présente une faible intensité par rapport aux pics correspondant à NiWO_4 et NiO traduisant une dégradation importante du substrat Ni_{95}W_5 et de la couche tampon. Le pic à 30° environ correspondant à celui observé pour le diagramme présenté en figure 5.4 et peut correspondre au pic (111) de la langasite.

Le traitement thermique appliqué pour cet essai n'a pas permis la formation de la langasite, et a entraîné l'oxydation du substrat. La forte intensité des pics principaux du NiWO_4 semble indiquer une oxydation importante du substrat.

5.1.2 Traitements thermiques sous atmosphère réductrice

Des essais ont été réalisés avec une solution de précurseurs nitrates avec ou sans ajout d'acide oxalique pour chercher à former des couches plus épaisses. Les dépôts sont préparés par dip-coating avec une vitesse de retrait de 66 mm/min, puis séchées en position verticale par une lampe infra rouge à 60°C pendant 5 min. Le traitement thermique des dépôts est réalisé en four tubulaire, sous balayage constant d'argon hydrogéné à 5%. Ce traitement est composé d'une première rampe de 0,5°C/min jusqu'à 600°C suivie d'un plateau d'une heure. Une seconde rampe à 10°C/min jusqu'à 900°C est suivie d'un plateau de 2 heures à cette température. La redescente en température ne dépend que de l'inertie du four

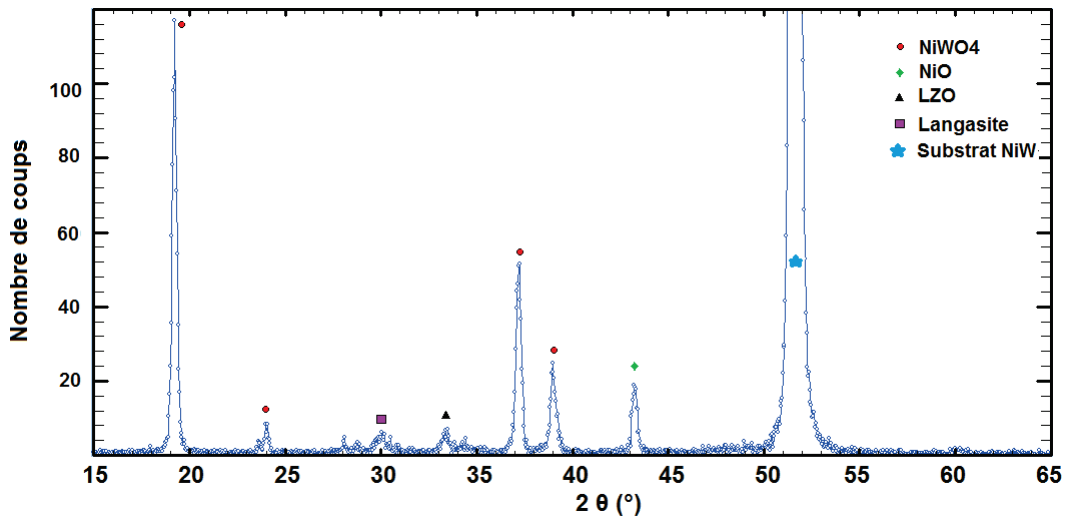


FIGURE 5.2 – Diagramme DRX (λ $CuK\alpha_1$) d'une couche de langasite sur $Ni_{95}W_5/LZO$ recuite sous vide puis sous atmosphère réductrice.

(de 900°C à 500°C en 1h30). Le choix d'arrêter le traitement thermique à 900°C permet de garantir la cristallisation de la langasite à la température la plus basse possible pour préserver au mieux le substrat de l'oxydation. La température du premier plateau à 600°C correspond à la température où les analyses ATD-TG ont montré que 90% de la perte de masse entraînée par la combustion des précurseurs est réalisée. Les échantillons sont analysés par diffraction des rayons X.

En sortie de traitement thermique, le film préparé avec la solution de précurseur nitrates additionnée d'acide oxalique présente une couleur vert clair caractéristique de NiO. Le diffractogramme des rayons X réalisé en mode θ - 2θ est présenté figure 5.3, il permet d'identifier les composés présents : $Ni_{95}W_5$, NiO et $NiWO_4$ (décrit dans la littérature [114]). Notons l'absence dans le diagramme expérimental du pic du LZO. La couche tampon a donc été dégradée.

Le dépôt formé à partir de la solution à base de précurseurs nitrates seuls ne semble pas présenter de défaut à l'œil nu. Une analyse de diffraction des rayons X est présentée figure 5.4. On identifie la présence de $NiWO_4$ et de NiO prouvant l'oxydation du substrat. Le pic (400) du LZO est présent. Les pics à 27,8° et 30,4° sont présents dans le diagramme et pourraient correspondre aux plans (111) et (201) de la langasite qui sont d'ailleurs les pics les plus intenses avec respectivement des intensités relatives de 100% et 95%. Aucun autre pic du diagramme ne correspond à la langasite. Bien que deux pics ne suffisent pas pour identifier avec certitude une phase cristalline, on peut considérer que la langasite a cristallisé et que le film est polycristallin déposé sur un substrat oxydé.

On peut supposer que la présence d'acide oxalique dans la solution déposée favorise l'oxydation du substrat et la dégradation de LZO. La solution à base de précurseurs nitrates sans ajout d'acide oxalique donne de meilleurs résultats.

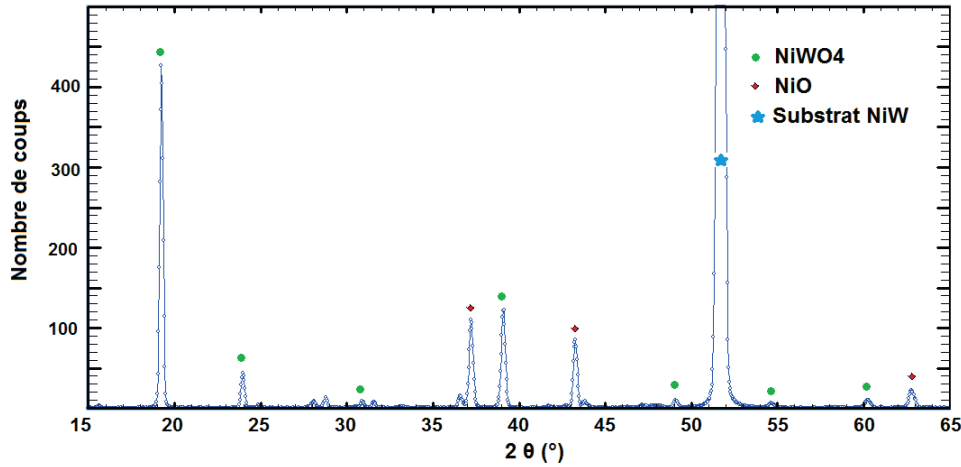


FIGURE 5.3 – Diagramme DRX ($\lambda \text{ CuK}\alpha 1$) obtenu pour un dépôt d'une solution nitrate oxalate sur $\text{Ni}_{95}\text{W}_5/\text{LZO}$, recuit sous atmosphère réductrice. On observe une forte oxydation du substrat.

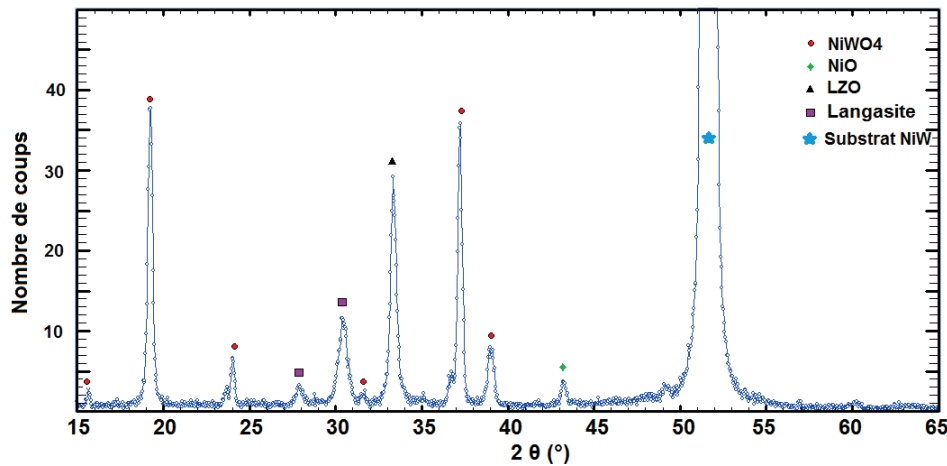


FIGURE 5.4 – Diagramme DRX ($\lambda \text{ CuK}\alpha 1$) obtenu pour un dépôt d'une solution nitrate sans oxalate sur $\text{Ni}_{95}\text{W}_5/\text{LZO}$, recuite sous atmosphère réductrice.

5.1.3 Conclusion du travail sur les substrats $\text{Ni}_{95}\text{W}_5/\text{LZO}$

Les observations de l'oxydation du substrat et l'absence de confirmation de formation de langasite se sont reproduits à chaque essai de dépôt. Il semble que l'acidité de la solution à base de nitrates ($\text{pH}=2,5 - 3$) que nous utilisons pour la formation de la langasite ne soit pas compatible avec l'utilisation du substrat $\text{Ni}_{95}\text{W}_5/\text{LZO}$. A titre de comparaison le pH de la solution précurseur du LZO présente un pH compris entre 4.5 et 5. Le Ni_{95}W_5 est très sensible à l'oxydation et la barrière de LZO sensée protéger le métal n'est pas efficace face aux solutions précurseurs de la langasite que nous avons mises au point.

Une piste reste ouverte :

Une amélioration de la qualité de la couche tampon de LZO devrait permettre de mieux préserver le substrat métallique de l'oxydation pendant le dépôt.

5.2 Dépôts sur substrat silicium (100)

Après les difficultés rencontrées pour les dépôts sur $\text{Ni}_{95}\text{W}_5/\text{LZO}$, nous avons cherché un système plus simple à étudier. Nous cherchons à valider la possibilité de texturer de la langasite sur un substrat cubique orienté selon (100).

Le silicium cristallise dans le groupe d'espace cubique $Fd\bar{3}m$ avec une structure de type diamant dont le paramètre de maille est de $a_{\text{Si}}=5,4309 \text{ \AA}$, $V=160,18 \text{ \AA}^3$, $Z=8$. C'est un substrat monocristallin peu coûteux et couramment utilisé pour des dépôts, notamment dans le domaine de l'électronique.

Les structures de LZO et du silicium (100) présentent des caractéristiques cristallographiques proches. Les deux phases appartiennent au même groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ et les 2 substrats sont découpés selon le même plan (100). De plus le paramètre de maille du LZO ($a_{\text{LZO}}=10,786 \text{ \AA}$), correspond à environ deux fois celui du silicium soit $2a_{\text{Si}}=10,8615 \text{ \AA}$ d'où un "mismatch" d'environ 1%. On peut donc espérer que les dépôts de langasite sur Si (100) s'effectueront de façon assez similaires à des dépôts sur substrat $\text{Ni}_{95}\text{W}_5/\text{LZO}$. Il est à noter que les manipulations sous différentes atmosphères sont facilitées sur substrat Si comparé au $\text{Ni}_{95}\text{W}_5/\text{LZO}$ qui lui est sensible à l'oxydation même sous conditions réductrices. Les essais réalisés sur Si (100) vont aussi nous permettre d'étudier les protocoles de dépôts et leur influence sur la morphologie des films.

La littérature présente un exemple de dépôt de langasite par ablation laser sur Si(100) [96]. La couche de langasite décrite à partir de mesure de diffraction des rayons X en mode θ - 2θ est polycristalline avec des orientations préférentielles selon (220) et (300).

Nous présenterons dans une première partie le protocole expérimental, les dépôts et le traitement thermique suivie pour la réalisation des films minces. Une seconde partie portera sur l'optimisation du traitement thermique et l'influence de celui-ci sur la morphologie des dépôts. Nous finirons par présenter les caractéristiques cristallographiques des films minces de langasite déposés sur Si(100).

5.2.1 Protocole de dépôt et traitement thermique

Nous utilisons une solution à base de précurseurs nitrates avec une concentration de $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ en lanthane. Les substrats utilisés sont préalablement traités par un traitement chimique : le substrat est plongé dans un mélange piranha (75% d'acide sulfurique (H_2SO_4) et de 25% d'eau oxygénée (H_2O_2) pendant 15 minutes. Dans le cas où aucun traitement n'est appliqué sur le substrat nous avons observé de gros problème de mouillabilité qui conduisent à la formation d'îlots en surface du substrat comme le montre l'image MEB présenté en figure 5.5. Les dépôts sont réalisés par dip-coating avec une vitesse de retrait de 66 mm/min . Un séchage est réalisé immédiatement après dépôt par chauffage IR à 60°C . L'évaporation des solvants, la dégradation des précurseurs et la

densification du film sont réalisés par un traitement thermique jusqu'à 1000°C sous air.

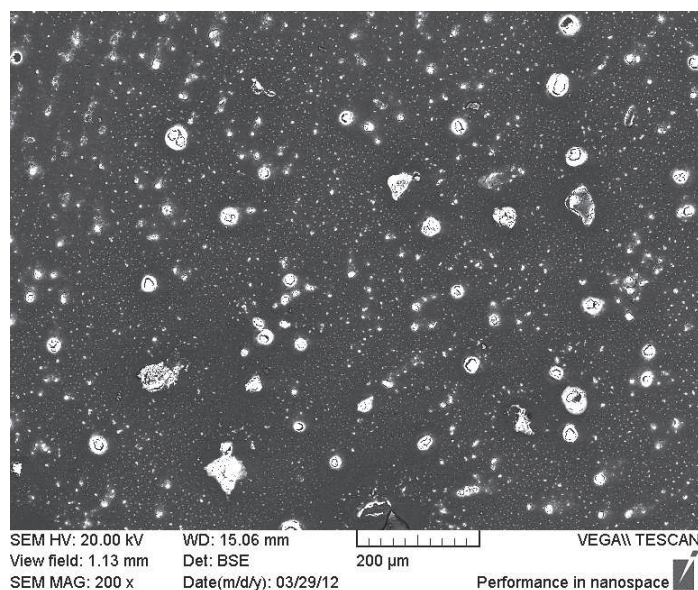


FIGURE 5.5 – Image en électrons rétrodiffusés (BSE) d'un dépôt de langasite sur Si (100) dans le cas d'un substrat Si non traité chimiquement. Les points clairs correspondent à des îlots de langasite déposés sur le substrat de silicium apparaissant en couleur sombre.

Des essais préliminaires nous ont permis d'établir un protocole de traitement thermique. Un traitement composé d'une unique rampe rapide à 10°C/min comme dans le cas de la formation des poudres entraîne une dégradation importante de la surface (voir le paragraphe 5.3.2.2). En effet une montée en température brève induit une évaporation des solvants et une dégradation rapide des précurseurs ce qui provoque fissures et pores à la surface du film. Par contre le traitement thermique d'une poudre avec une simple rampe très lente à 0,5°C/min jusqu'à 1000°C entraîne la formation de phases secondaires notamment LaGaO_3 (voir paragraphe 4.3.4.1).

Le traitement thermique choisi se compose donc d'une première rampe lente à 0,5°C/min jusqu'à une température intermédiaire de 600°C avec un plateau de 1 heure à cette température. Nous avons choisi de réaliser ce palier à 600°C suite aux résultats des analyses par ATD-TG qui ont montré que 90% de la perte de masse correspondant à l'évaporation des solvants et la dégradation des précurseurs se fait entre 20°C et 600°C. La perte de masse restante se fait à 800°C au moment de la cristallisation. La seconde rampe est plus rapide à 10°C/minute jusqu'à 1000°C suivi d'un palier de 2 heures à cette température. La seconde rampe plus rapide doit permettre de favoriser la croissance de la langasite pure en évitant la formation de phases thermodynamiquement plus stables. La redescente en température suit l'inertie du four (passage de 1000°C à 500°C en 1h40).

Les analyses morphologiques des couches ont été réalisées par profilométrie optique, les analyses cristallines sont faites par diffraction des rayons X.

5.2.2 Optimisation de l'état de surface

Dans le cas d'une couche mince le ratio surface sur volume est très important. Cela induit un rôle très important de l'état de surface sur le comportement mécanique de film mince [115, 116]. Nous avons également besoin de surfaces les plus lisses possibles (autour de 10 nm de rugosité maximum) pour les applications électroniques visées (dispositifs SAW). Une étude des traitements thermiques nous a permis d'optimiser cette étape en vue d'obtenir les rugosités de surface les plus faibles possibles.

Deux séries de dépôts sont préparés par dip coating à partir d'une solution unique. La figure 5.6 présente la forme du programme du traitement thermique général que nous avons suivi pour ces essais.

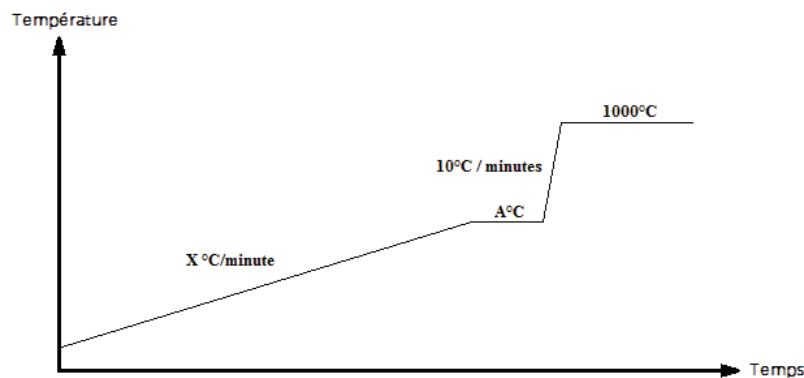


FIGURE 5.6 – Profil du traitement thermique utilisé pour les essais

La première série concerne l'étude de la rampe de montée. Nous avons fait varier les vitesses de montée en température : 0,5; 1; 2 et 5 °C/minute (tableau 5.7b). Pour cette série, la température de transition entre les rampes notée A est fixée à 600 °C

Le résultat est illustré par la courbe présentée en figure 5.7c. On observe une augmentation de la rugosité avec la vitesse de montée en température de la 1ère rampe. On peut en conclure que la dégradation trop rapide des précurseurs entraîne une dégradation de l'état de surface.

La seconde série concerne l'étude de l'influence de la température à laquelle se fait le changement de rampe. Des tests à 450 °C, 500 °C, 550 °C et 600 °C (tableau 5.7a) ont été effectués. Dans ce cas, la première rampe de montée notée X est fixée à 0,5 °C/minute (valeur qui donne les meilleurs résultats en terme de rugosité).

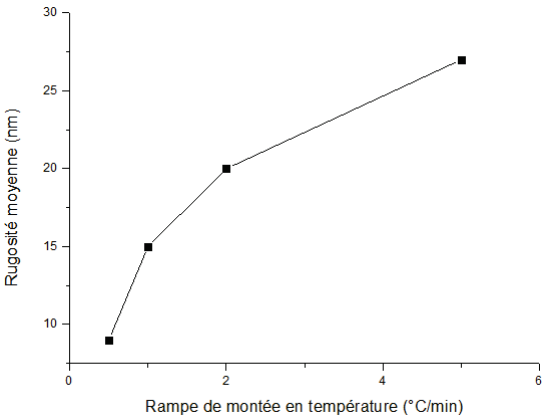
La rugosité augmente quand la température à laquelle on effectue le changement de rampes diminue. La rugosité la plus faible est obtenue pour une température de 600 °C. Aux températures inférieures à 600 °C, la rugosité importante est due au fait que la dégradation des précurseurs qui n'est pas terminée.

Rampe utilisée en °C/min	Rugosité arithmétique en nm
0.5	9
1	15
2	20
5	27

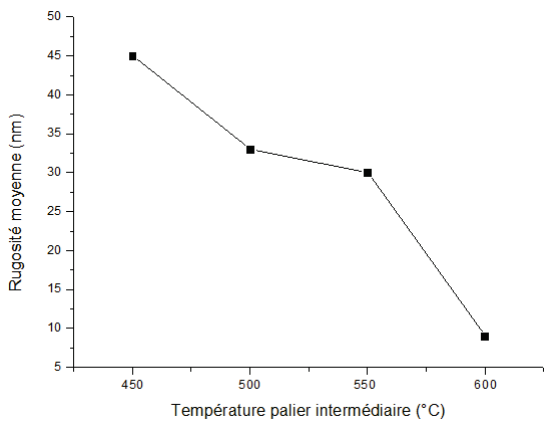
(a) Influence de la vitesse de montée en température (notée X) pour la première rampe

Température de changement de rampe en °C/min	Rugosité arithmétique en nm
600	9
550	30
500	33
450	45

(b) Influence de la température de changement de rampe (notée A) Première rampe à 0,5°C/min et seconde rampe à 10°C/min.



(c) Courbe d'évolution de la rugosité en fonction de la rampe de montée en température (paramètre X)



(d) Courbe d'évolution de la rugosité en fonction de la température du palier intermédiaire (paramètre A)

FIGURE 5.7 – Résultats de mesure de rugosité en fonction de la température de palier (notée A) ou de la première rampe de montée en température (notée X)

Les mesures de profilométrie optique ont également permis d'évaluer l'épaisseur des dépôts. En effet, la technique de dépôt par dip coating laisse une partie du substrat non recouverte. Ainsi il est possible d'observer la "marche" formée par le dépôt et de mesurer l'épaisseur de la couche déposée. La mesure de l'épaisseur d'un dépôt simple de langasite sur Si (100) par profilométrie (figure 5.8) donne une valeur d'épaisseur d'environ 80 nm. La figure 5.9 présente une image 3D de l'interface entre substrat non recouvert et la zone de dépôt réalisée par profilométrie optique.

Nous avons donc validé le mode d'obtention du film par dip-coating suivi d'un traitement thermique qui nous semble optimal avec une première rampe de 0,5°C/minute et une température de transition entre les rampes égale à 600°C. Le film obtenu a une épaisseur de 80 nm et une rugosité moyenne inférieure à 5 nm.

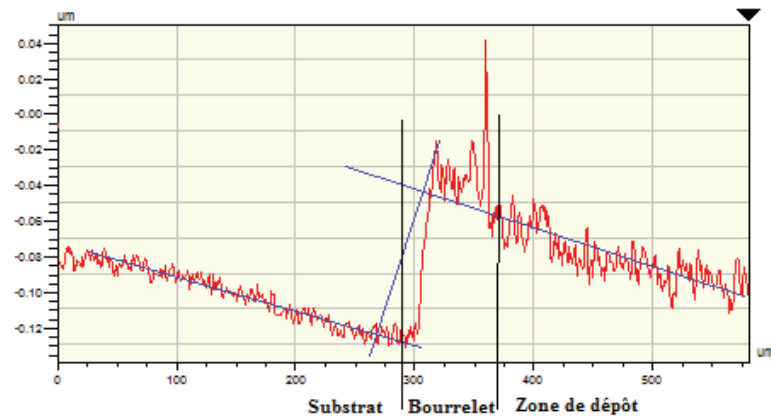


FIGURE 5.8 – Tracé de la courbe de profilométrie au niveau de la marche formée à la limite entre le dépôt et le substrat. La mesure donne une épaisseur d'environ 80 nm. Courbe obtenue par profilométrie optique, l'échantillon est tilté.

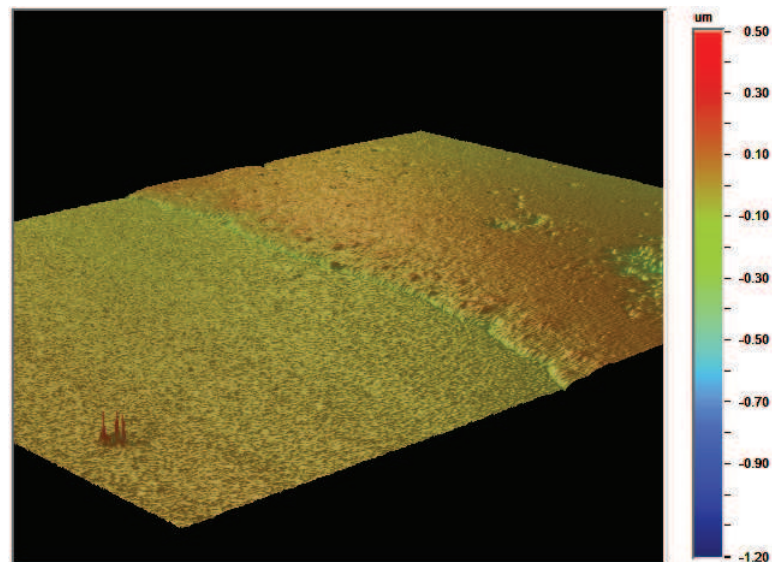


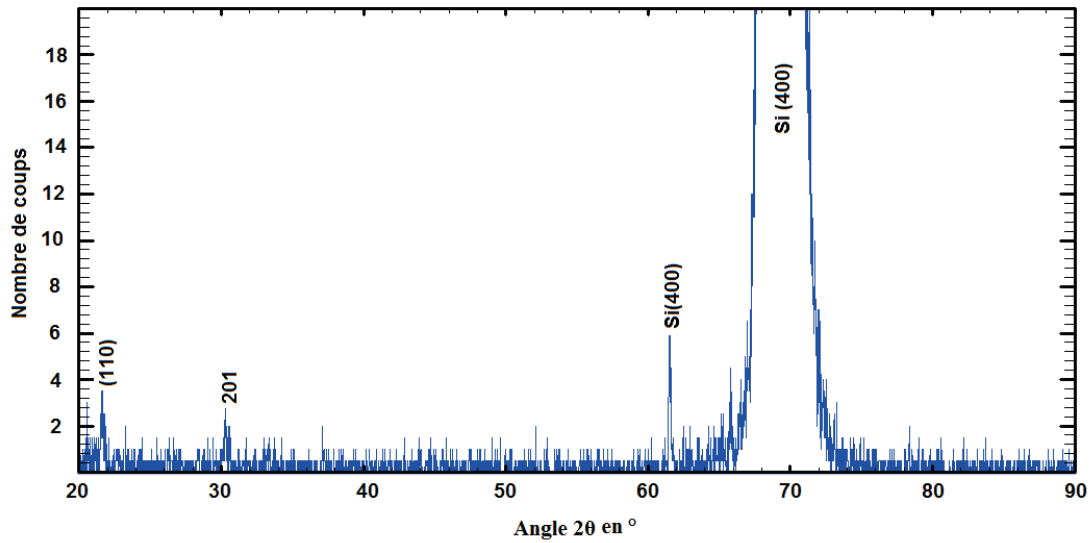
FIGURE 5.9 – Représentation en 3 dimensions de l'interface entre le substrat libre (en bas à gauche sur l'image) et le dépôt (en haut à droite sur l'image). Image obtenue par profilométrie optique

5.2.3 Caractérisation cristallographique

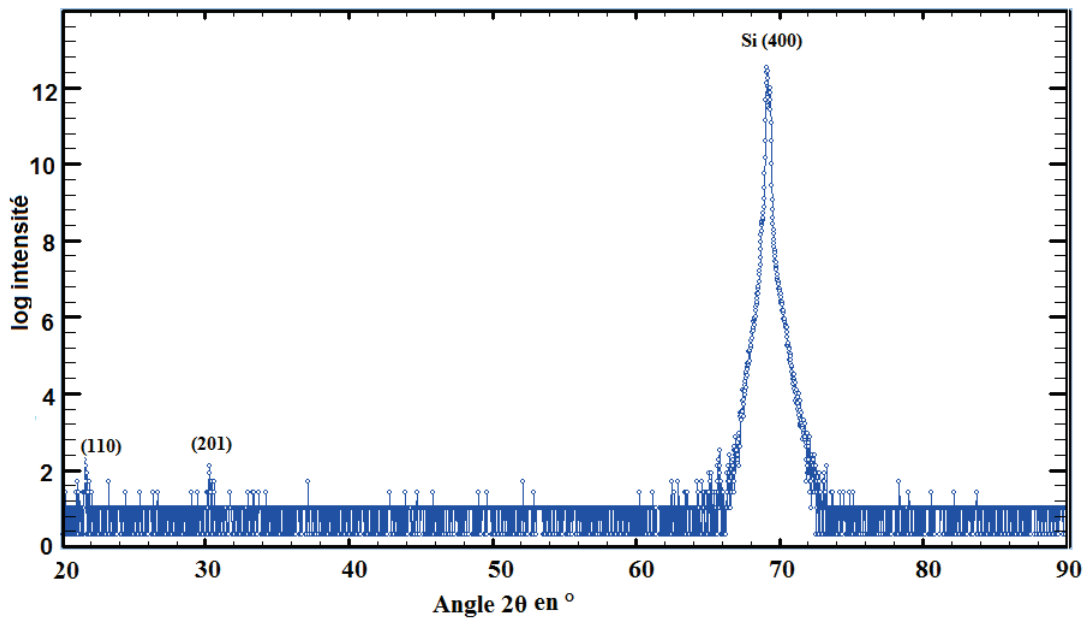
L'analyse cristallographique des films de langasite déposés sur Si (100) a été réalisée par des mesures en mode θ - 2θ . Le diagramme présenté figure 5.10 a été mesuré sur un goniomètre 4 cercles. La représentation est donnée en échelle linéaire (a) et en échelle logarithmique (b).

On observe 3 pics. Un pic très intense correspond au pic (400) du substrat de silicium. Les autres pics de la famille $\langle 100 \rangle$ sont éteintes en raison des conditions d'extinction. Le tableau 5.1 propose une indexation par la phase langasite des 2 autres pics notés sur le diagramme 5.10. Les 2 pics indentifiés correspondent aux pics (110) et (201) On remarque que l'écart angulaire par rapport au diffractogramme de poudre est de quelques dixièmes ($\Delta\theta \leq 0,3^\circ$). L'influence du substrat induit des croissances cristallines selon des directions privilégiées. Dans le tableau 5.1 sont aussi reportées les orientations de la langasite observées dans la littérature [96] : (220) et (300).

Nous pouvons conclure que nos échantillons sont polycristallins avec une observation des plans (110) et (201). Les travaux de Zhang présentent les plans (220) et (300) comme les plans les plus favorisés au cours de la croissance de langasite sur Si (100). Notre étude comme celle extraite de la littérature ne se basent que sur une analyse de diffraction des rayons X en mode θ - 2θ . Une étude de texture permettrait d'analyser plus précisément ce types d'échantillon.



(a)



(b)

FIGURE 5.10 – Diagrammes DRX (λ $\text{CuK}\alpha 1$) d'une double couche de langasite déposée sur silicium (100). La langasite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ est indexée. a est présenté en échelle linéaire. b est présenté en échelle logarithmique.

Tableau 5.1 – Indexation des pics de la langasite déposée sur Si(100) observés sur le diagramme 5.10, et pics non observés ayant une intensité relative supérieure à 10% sur un diffractogramme de poudre. Les intensités des pics sont exprimées en nombre de coups par seconde mesurées et en pourcentage par rapport au pic le plus intense mesurés.

hkl	$2\theta(^{\circ})$ couche mince	$2\theta(^{\circ})$ DRX sur poudre	Intensité mesuré en nb de cps	Intensité relative sur poudre (%)
110	21,60	21,74	4	6,5
201	30,52	30,75	3	94,8
300	/	38,13	/	12,1
220	/	44,32	/	4.9

5.2.4 Conclusion du travail sur les substrats Si (100)

Le travail sur substrat Si nous a permis de mettre au point un protocole de dépôt et de traitement thermique. Le traitement thermique sélectionné est composé d'une première rampe à 0,5°C/min jusqu'à 600°C suivie d'un palier de 1 heure permettant de décomposer la majorité des composés organiques du film.. Une seconde rampe à 10°C/min suivi d'un plateau de 2 heures permet la cristallisation de la langasite en évitant au maximum la formation de phases secondaires telles que La_2O_3 ou LaGaO_3 . Ce traitement thermique est optimisé pour favoriser l'obtention de surfaces les plus lisses possibles. L'étude cristallographique de nos échantillons nous a permis d'observer le caractère polycristallin des films de langasite sur substrat de silicium (100) avec les plans (110) et (201) observés. Cette étude modèle par rapport au dépôt sur $\text{Ni}_{95}\text{W}_5/\text{LZO}$ ne permet pas d'envisager une texturation de langasite sur ce type de substrat.

5.3 Dépôts sur substrat MgO (100)

Les premiers essais de dépôt de langasite sur substrat de silicium de maille cubique orienté selon (100) n'ont pas montré de texturation. La littérature présente des dépôts de langasite sur MgO (100), par pulvérisation cathodique avec l'obtention de langasite polycristalline présentant une croissance préférentielle selon le plan (110) [99].

Le MgO est un cristal cubique appartenant au groupe $Fm-3m$ dont le paramètre de maille est égal à : $a_{MgO} = 4,211 \text{ \AA}$. Rappelons le paramètre de maille de la langasite $a_{LGS} = 8,176 \text{ \AA}$. La comparaison du paramètre a_{LGS} appartenant à un système trigonal et a_{MgO} appartenant à un système cubique donne un mismatch de 3%. Notons aussi que l'utilisation d'un substrat monocristallin permet de faciliter la reprise de croissance cristalline.

Nous allons, dans cette partie, présenter dans un premier temps le protocole des dépôts puis leur optimisation. Nous présenterons enfin les analyses morphologiques et structurales de ces dépôts.

5.3.1 Protocoles de dépôt et traitement thermique

Les dépôts sont réalisés par dip ou spin coating. Le dip coating est mené avec une vitesse de retrait de 66 mm/min. L'accélération du plateau de spin coating est de 3000 tr/min² et la vitesse de rotation de 3000 tr/min durant 30 s. Nous utilisons pour les dépôts une solution à base de précurseurs nitrates avec une concentration de 0,1 mol.L⁻¹ en lanthane. Le traitement thermique réalisé sous air pour évaporer les solvants, dégrader les précurseurs et densifier les films suit une première rampe à 0,5°C/min jusqu'à 600°C suivie d'un palier d'une heure, puis une seconde rampe à 10°C/min jusqu'à 1000°C suivie d'un plateau de 2 heures.

Les films sont ensuite caractérisés par microscopie électronique à balayage ou en transmission, par microscopie à force atomique (AFM), par diffraction des rayons X et par profilométrie optique.

5.3.2 Optimisation des dépôts

5.3.2.1 Influence de la technique de dépôt

Les techniques de dépôt par dip coating ou par spin coating ont été étudiées et comparées. La technique par spin coating est bien adaptée pour des substrats de petites dimensions de forme discale ou carrée, le dip coating convient mieux pour les substrats allongés type ruban. Hormis ces arguments pratiques, chacune de ces méthodes permet la formation de films minces.

À partir d'une solution à base de précurseurs nitrates nous avons réalisé 3 échantillons différents. Un premier échantillon (a) préparé par spin-coating avec une vitesse de rotation de 3000 tr/min, un second échantillon (b) réalisé par dip coating avec une vitesse de retrait de 66 mm/min et un dernier échantillon (c) par dip coating avec une vitesse de retrait de 66 mm/min avec une solution filtrée (pores de 200 nm). La filtration permet d'éliminer les plus gros oligomères.

Le dépôt (a) (figure 5.11) présente un état de surface très rugueux, avec une rugosité moyenne ou arithmétique R_a de l'ordre de 90 nm.

Le dépôt (b) (figure 5.12) présente une rugosité moyenne légèrement inférieure à 30 nm, bien inférieure à celle mesurée pour l'échantillon (a).

Le dépôt (c) (figure 5.13) montre une surface très lisse, présentant une rugosité moyenne inférieure à 4 nm.

À partir de la même solution et dans des conditions de recuit identique, c'est le dépôt par dip coating utilisant une solution filtrée qui permet les meilleurs résultats d'état de surface. Les solutions seront donc systématiquement filtrées avant dépôt.

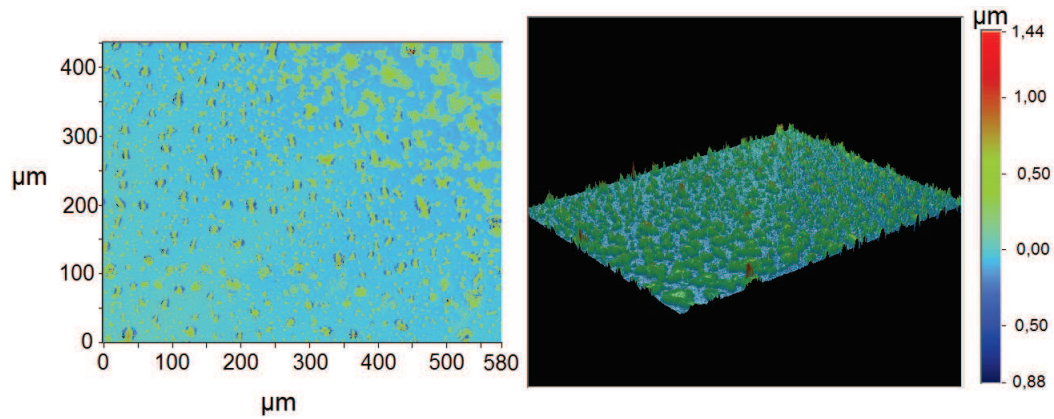


FIGURE 5.11 – Données de profilométrie optique d’une couche de langasite déposée par spin coating à partir d’une solution non filtrée. Les images correspondent à une surface de $435\ \mu\text{m} \times 580\ \mu\text{m}$, la mesure de rugosité donne $R_a=90,71\ \text{nm}$.

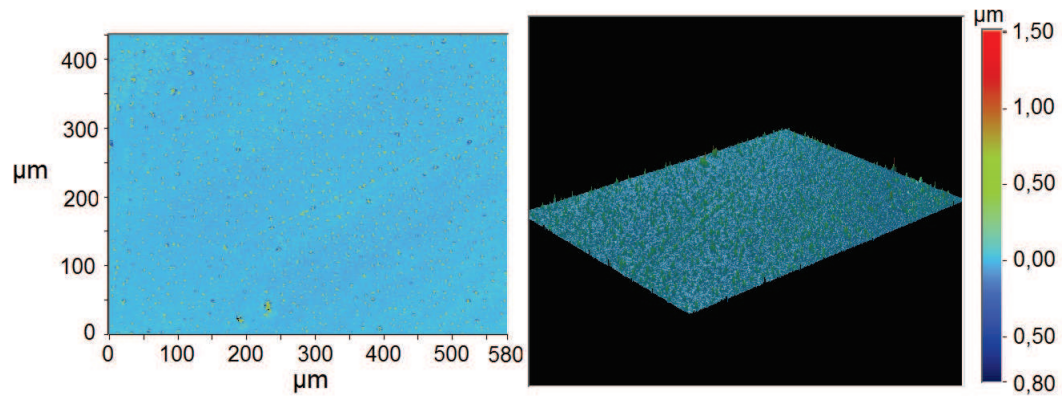


FIGURE 5.12 – Données de profilométrie optique d’une couche de langasite déposée par dip coating à partir d’une solution non filtrée. Les images correspondent à une surface de $435\ \mu\text{m} \times 580\ \mu\text{m}$, la mesure de rugosité donne $R_a=29,86\ \text{nm}$.

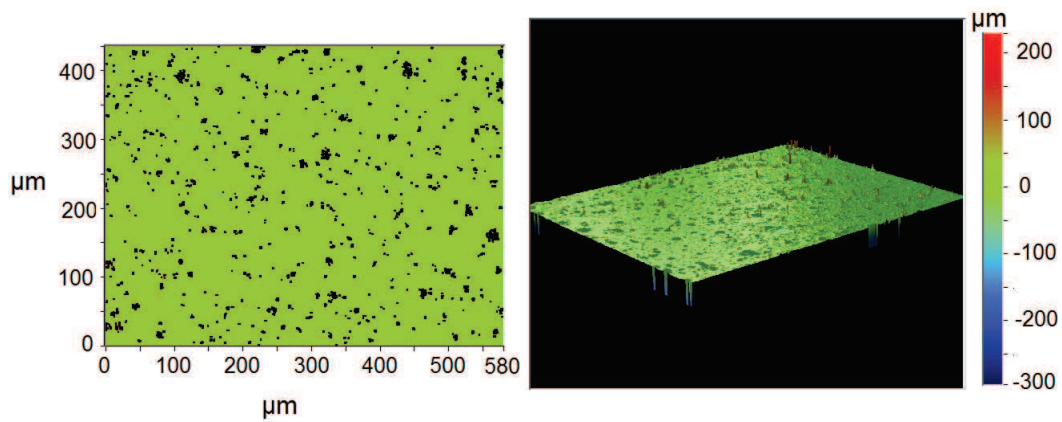


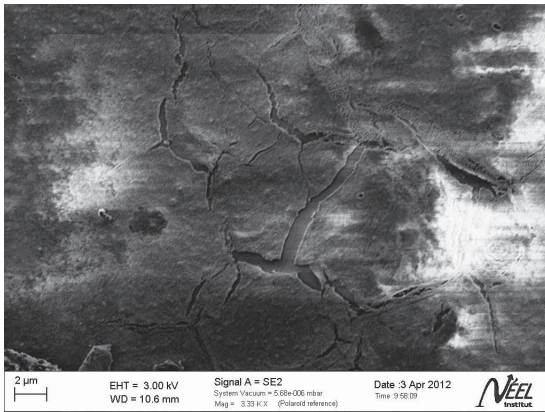
FIGURE 5.13 – Données de profilométrie optique d’une couche de langasite déposée par dip coating à partir d’une solution filtrée. Les images correspondent à une surface de $435\ \mu\text{m} \times 580\ \mu\text{m}$, la mesure de rugosité donne $R_a=4,14\ \text{nm}$.

5.3.2.2 Influence du traitement thermique

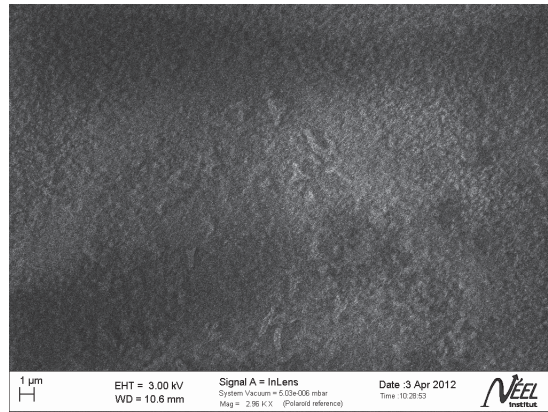
Avant la mise au point du traitement thermique que nous avons décrit dans le paragraphe précédent, nous avons réalisé des essais sur substrat Si (100) et sur MgO (100). Ce sont ces derniers que nous décrivons dans cette partie.

Nous avons vu dans le paragraphe 5.2.2 que la rampe était un facteur déterminant pour la qualité de surface des films. La première étude réalisée sur MgO (100) a été faite à partir de dépôts réalisés par spin-coating. Nous avons comparé 2 traitements thermiques. Le premier est composé d'une seule rampe à 10°C/min. L'image 5.14 présente une photographie MEB d'une couche recuite selon une simple rampe à 10°C/min. On peut observer sur cette image que le film présente des fissures. Un traitement thermique rapide entraîne un dégagement rapide des gaz de décomposition produits par la combustion des composés organiques présents dans le film. Les contraintes thermiques provoquées par une montée en température très rapide peut également expliquer les fissures. Ces phénomènes expliquent la formation de fissures et de défauts en surface du film.

À l'inverse sur la photographie MEB présentée figure 5.14, la couche est recuite selon le traitement mis au point sur les dépôts sur Si (100). Le traitement thermique est constitué de 2 rampes, une première à 0,5°C/min suivie d'une seconde à 10°C/min jusqu'à 1000°C. Dans ce cas la combustion lente des précurseurs organiques contenus dans le film permet aux gaz de décomposition formés de se dégager lentement et ainsi permet de préserver au mieux l'état de surface.



(a)



(b)

FIGURE 5.14 – Images MEB de films minces de langasite recuits selon différents traitements thermiques. (a) Image MEB d'un film de langasite recuit avec un traitement thermique suivant une rampe de 10°C/min jusqu'à 1000°C. Le film est largement fissuré. (b) Image MEB d'un film de langasite recuit selon un traitement thermique suivant une rampe de 0.5°C/min jusqu'à 600°C puis selon 10°C jusqu'à 1000°C. Le film ne présente pas de défauts visibles.

5.3.2.3 Influence des dépôts successifs

Pour obtenir des couches épaisses nous avons empilé successivement plusieurs couches. Nous avons comparé 2 procédures pour l'obtention d'un film de langasite composé de 3 couches empilées.

Le protocole n°1 se décompose en une succession de dépôts avec cristallisation par traitement thermique entre chaque dépôt.

Le protocole n°2 est composé d'une succession de dépôt et de recuit à 600°C et d'un traitement thermique final à 1000°C pour cristalliser la langasite. Dans ce cas, la couche reste amorphe tout au long du protocole de dépôt, et le traitement thermique final à 1000°C permet de cristalliser les 3 couches en une seule fois.

Une étude AFM a été réalisée pour comparer les états de surface des films préparés selon les protocoles 1 ou 2 :

La figure 5.15 présente quatre images *a*, *b*, *c* et *d* d'un échantillon recuit selon le protocole 1. *a* est une image topographique alors que *b* correspond à l'analyse de phase de la même image. On peut observer l'homogénéité de l'ensemble de l'échantillon qui présente un aspect granuleux caractéristique d'une couche céramique. *c* est une mesure de phase, l'image *d* correspond à la mesure d'amplitude. Ces mesures permettent d'observer en détail l'état de surface, et de mesurer la taille des grains d'une centaine de nanomètres.

La figure 5.16 montre les images *a*, *b*, *c* et *d* d'un échantillon recuit selon le protocole 2. L'image *a* est une image topographique et la *b* correspond à l'analyse de phase de la même image. On peut à nouveau vérifier l'homogénéité de l'ensemble de l'échantillon. L'image *c* est une analyse à fort grossissement. On observe des fissures et des effondrements traduisant des tensions importantes dans la couche pendant le traitement thermique. La sous figure *d* est une mesure d'amplitude illustrant bien les caractéristiques de surface très dégradées.

En conclusion de cette étude, nous retenons que le protocole 1 correspondant à une cristallisation du film de langasite couche après couche permet l'obtention d'un film présentant le meilleur état de surface.

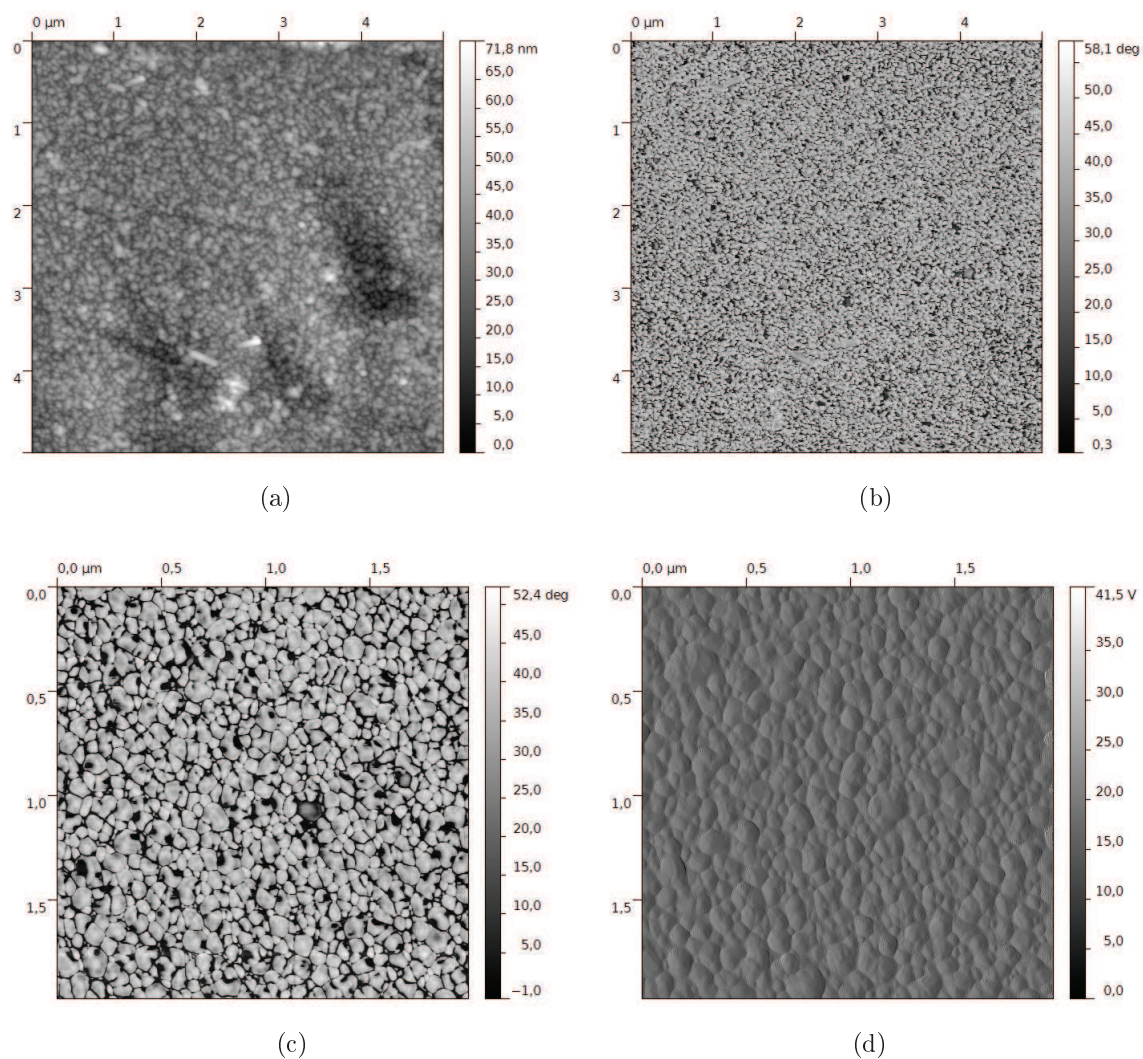


FIGURE 5.15 – Mesures AFM obtenue sur un film de langasite recuit selon le protocole 1. Mesures 5 x 5 μm en (a) topographie et (b) en phase. Mesures 2 x 2 μm en (c) en phase et (d) en amplitude.

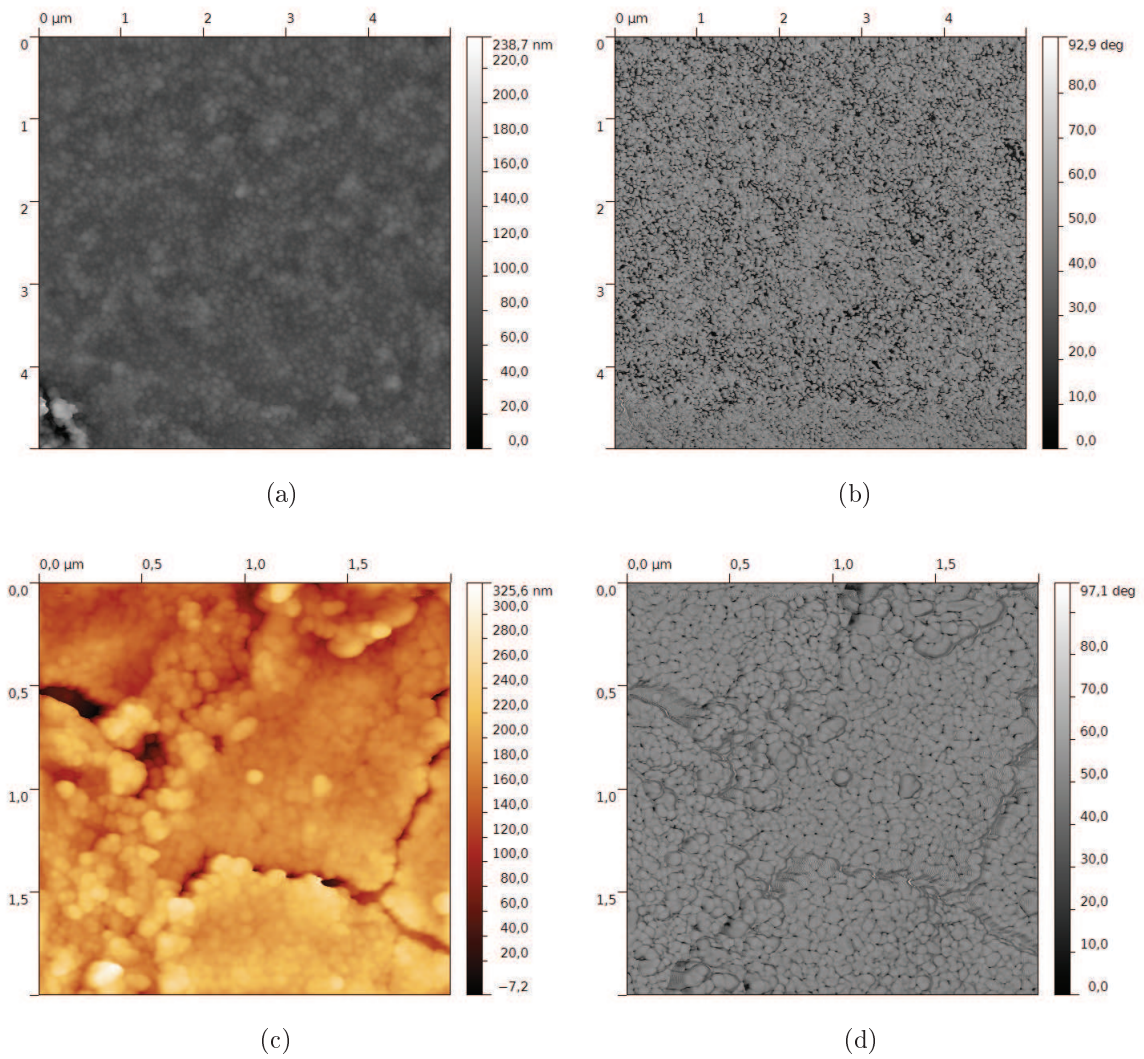


FIGURE 5.16 – Mesures AFM obtenue sur un film de langasite recuit selon le protocole 2. Mesures 5 x 5 μm en (a) topographie et (b) en phase. Mesures 2 x 2 μm en (c) en topographie et (d) en amplitude

5.3.3 Épaisseur des couches minces de langasite

Nous visons pour nos dépôts des épaisseurs comprises entre 500 nm et 1 μm . Ce sont les épaisseurs minimums attendues pour des applications piézoélectriques. Différents types d'analyses ont permis de mesurer l'épaisseur des films.

L'analyse la plus simple à mettre en œuvre pour mesurer l'épaisseur de nos dépôts est la profilométrie optique. Il est nécessaire pour cela d'avoir un film déposé par dip-coating et qui présente alors une marche. Un exemple de mesure est présenté en figure 5.17. Une courbe de profilométrie est présentée; l'épaisseur mesurée est de 80 nm. ce qui conforte la mesure faite par MEB.

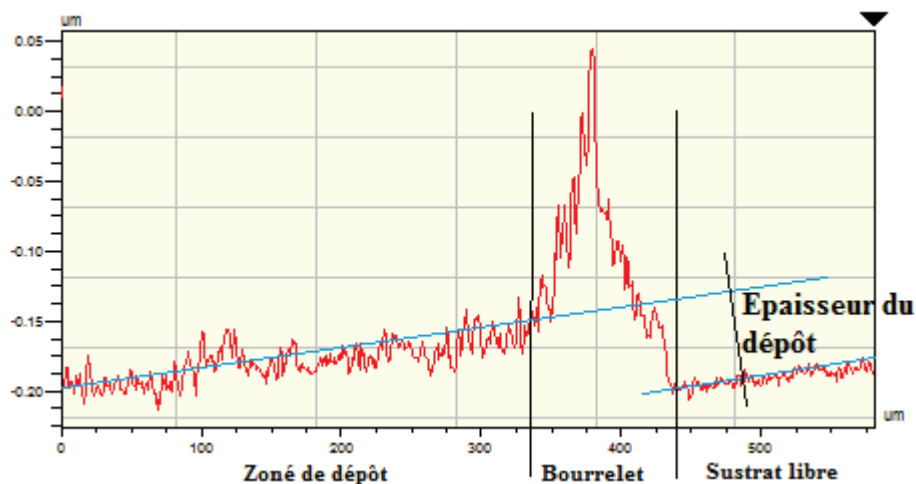


FIGURE 5.17 – Courbe de niveau mesurée par profilométrie optique d'une couche simple de langasite. L'échantillon est tilté.

Une mesure de l'épaisseur de la tranche d'une triple couche déposée par spin coating a été réalisée par MEB. Une image est présentée figure 5.18. Pour réaliser cette image, nous avons coupé un substrat au milieu de l'échantillon. Cette opération est rendue difficile par la dureté (5,8 sur l'échelle de Mohs) et l'épaisseur du substrat de MgO (500 μm). Il a été nécessaire de polir la tranche pour obtenir une rugosité moyenne de 2 à 3 nm facilitant l'observation MEB en permettant aux électrons de s'évacuer facilement. Un dépôt de carbone a été réalisé par évaporation dans le même but c'est à dire obtenir un échantillon suffisamment conducteur pour l'analyse par microscopie électronique à balayage. L'épaisseur mesurée pour l'empilement de 3 couches est de 273 nm, ce qui correspond à environ 90 nm par couche.

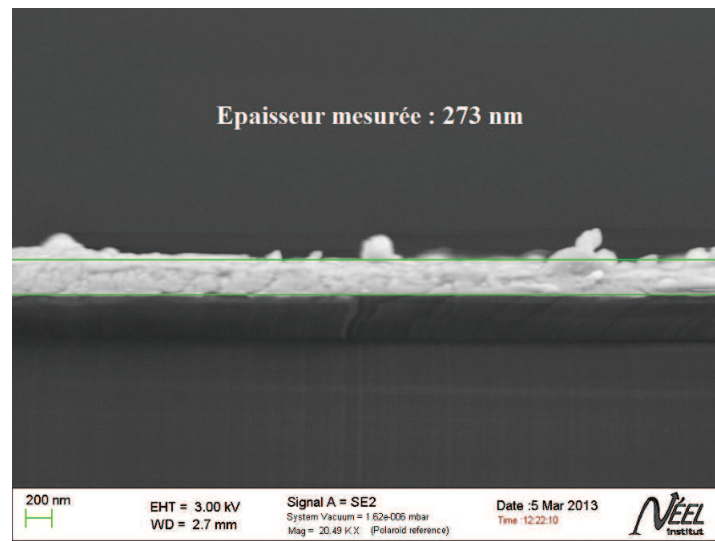


FIGURE 5.18 – Analyse par microscopie électronique à balayage de la tranche d'un film composé de 3 couches de langasite

Une observation par MET a été réalisée permettant d'observer l'épaisseur du film. Pour réaliser cette analyse, une lame mince de notre échantillon est préparée par FIB SEM (Focused Ion Beam Scanning Electron Microscope). Cette préparation a été réalisée au laboratoire LTM de Grenoble. Une double couche de platine est déposée sur l'échantillon pour protéger la couche de langasite lors de sa préparation. La découpe est réalisée par un flux de gallium. L'aspect général de l'échantillon obtenu est présenté en figure 5.19(a). Au cours de la découpe de l'échantillon, la double couche de platine s'est décollée formant un espace vide entre le dépôt de platine et l'échantillon. La fine ligne noire entre l'espace vide et le MgO correspond à la langasite. Une photo du film en coupe est présentée figure 5.19(b). On mesure pour cet échantillon composé d'un empilement de 2 couches de langasite une épaisseur de 80 nm environ. Cependant l'état général de la lame mince de l'échantillon observé est relativement dégradé, et il est évident que la préparation par FIB SEM est responsable de cette gradation. De plus l'état de surface de la lame mince semble rugueuse avec des bosses de plusieurs dizaines de nanomètre alors que la rugosité moyenne de l'échantillon avant découpe présentait une rugosité moyenne autour de 5 nm. L'analyse MET n'a pas permis de réaliser une mesure précise de l'épaisseur.

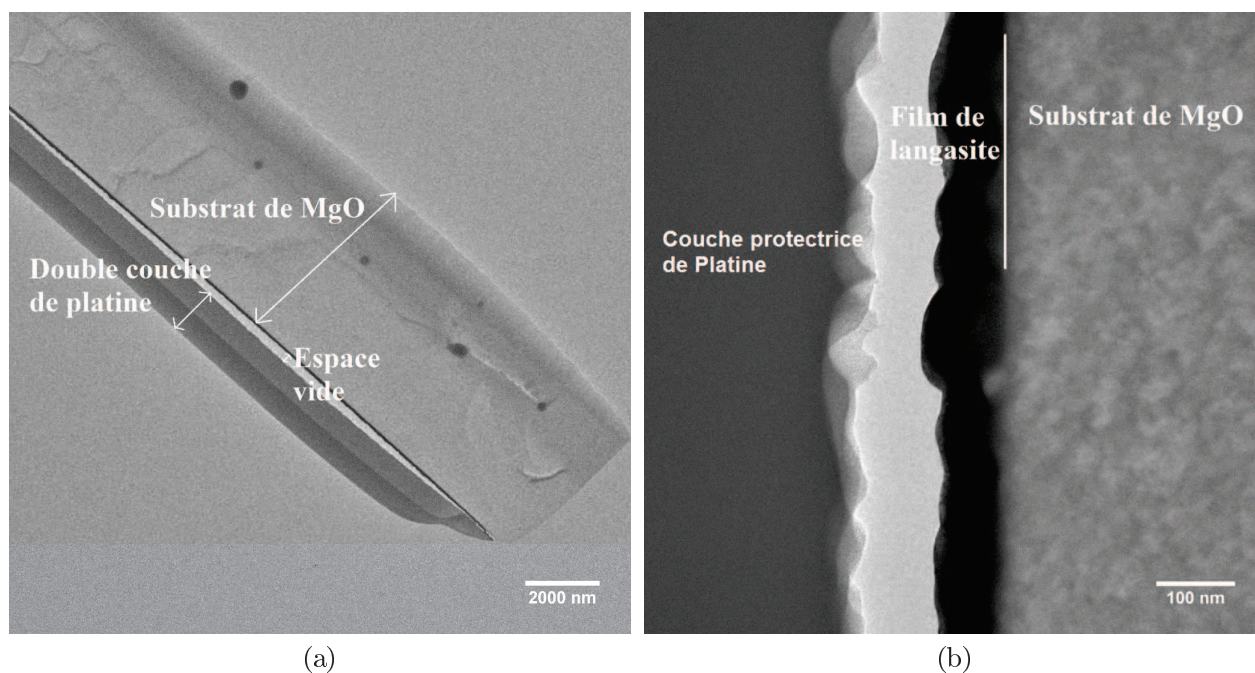


FIGURE 5.19 – Images MET d'un film de langasite déposé sur MgO (100). (a) Présentation de l'échantillon sous forme de lame mince. La fine ligne noire entre l'espace vide et le MgO correspond à la langasite. (b) Évaluation de l'épaisseur par microscopie électronique à transmission d'un échantillon présentant 2 couches superposées de langasite

5.3.4 Étude cristallographique

Pour obtenir des propriétés piézoélectriques intéressantes, la langasite doit être texturée. Une étude de nos dépôts a été réalisée pour déterminer leurs caractéristiques cristallographiques.

Nous commencerons dans cette partie par la description des analyses par diffraction des rayons X puis nous décrirons les mesures réalisées par diffraction des électrons.

5.3.4.1 Analyse par diffraction des rayons X

Pour contrôler l'orientation cristallographique de la couche de langasite sur MgO (100), nous avons réalisé des analyses DRX en mode θ - 2θ . Les échantillons sont constitués des 3 couches de langasite déposées selon le protocole 1 (voir 5.3.2.3). Hormis les pics du substrat, tous les diagrammes ne présentent qu'un seul pic entre 20,8 et 21,8°. La figure 5.20 présente des diagrammes caractéristiques de 5 échantillons différents. On observe sur ces diagrammes la présence d'un pic large qu'il est possible de considérer comme un double pic composé de 2 maxima distincts. Le premier pic présente un angle compris entre 21,10° et 21,21° pour une moyenne de 21,17°. Le second pic présente un angle compris entre 21,47° et 21,55° pour une moyenne de 21,52°. Ces 2 pics peuvent être indexés comme les pics de la langasite (101) (2θ calculé de 21,476°) et (110) (2θ calculé de 21,744°) avec un décalage par rapport aux angles calculés de 0,2 à 0,3° vers les petits angles. Ce décalage peut être dû à des contraintes dans la couche : le décalage vers les petits angles correspond alors à des distances réticulaires augmentant, soit des paramètres de maille de langasite augmenté.

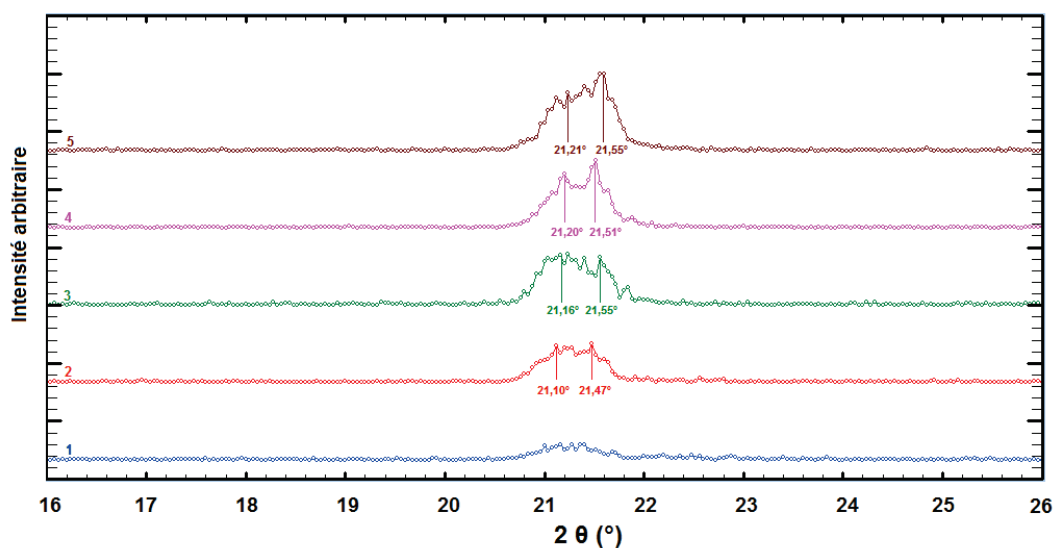


FIGURE 5.20 – Superposition des diagrammes DRX obtenus sur différents échantillons de films composés de 3 couches successives de langasite déposées sur MgO (100).

La courbe violette (n°4) sur la figure 5.20 est la mieux résolue. L'échantillon correspondant est alors une nouvelle fois analysé par diffraction des rayons X en réalisant une mesure jusqu'à $2\theta = 80^\circ$. Le diagramme correspondant est présenté en figure 5.21. On observe la présence de 5 pics indexés dans le tableau 5.2.

3 pics correspondent à des pics de diffractions du substrat MgO (100) par différentes longueurs d'ondes issues des différents matériaux de l'anticathode. Le pic à $38,54^\circ$ correspond au pic (200) du MgO à la longueur d'onde du cuivre $K\beta_3$. Le pic à $41,03^\circ$ correspond au pic (200) du MgO à la longueur d'onde du tungstène $L\alpha_1$. Le pic à $42,92^\circ$ est le pic le plus intense du diagramme ; il est identifié comme le pic (200) du substrat MgO diffracté à la longueur d'onde du cuivre $K\alpha_1$.

Les 3 pics restants correspondent à la couche de langasite, les deux premiers correspondent au double pic décrit précédemment. Dans ce double pic, un premier maximum se trouve à $21,20^\circ$ et peut être indexé comme le pic (101) de la langasite, le second pic à $2\theta = 21,51^\circ$ est plus intense et peut être indexé comme le pic (110) de la langasite. Le pic large de faible intensité est centré sur un angle de $2\theta = 68,04^\circ$ et est indexé comme le pic (330) de la langasite. Aucun pic correspondant au plan (303) n'est visible ; ceci est normal car cette diffraction ne présente aucune intensité calculée pour la langasite. Notons que la distance interréticulaire des plans (110) est égale à $d_1 = 4,126 \text{ \AA}$ et celle du pic (330) correspond à $d_2 = 1,377 \text{ \AA}$. On trouve bien $d_2 \approx 3d_1$. On confirme donc que ces pics sont ceux de la même famille de plan $\langle 110 \rangle$. Par ailleurs, la comparaison avec le diagramme du substrat nu (figure 5.22) permet d'éliminer l'hypothèse que les pics observés autour de 21° correspondent au pic interdit (100) de MgO.

Tableau 5.2 – Indexation des pics identifiés dans le diagramme présenté en figure ?? . Les angles calculés sont donnés pour un diagramme de poudre de langasite ne présentant donc aucune contrainte.

Pic	angle 2θ mesuré ($^\circ$)	angle 2θ calculé ($^\circ$)
LGS (101)	21,20	21,476
LGS (110)	21,51	21,744
MgO (200) à $\lambda_{Cu} K\beta_{1,3}$ (1,39222 Å)	38,54	38,609
MgO (200) à $\lambda_W L\alpha_1$ (1,47639 Å)	41,03	41,046
MgO (200) à $\lambda_{Cu} K\alpha_1$ (1,54052 Å)	42,92	42,916
LGS (330)	68,04	68,922

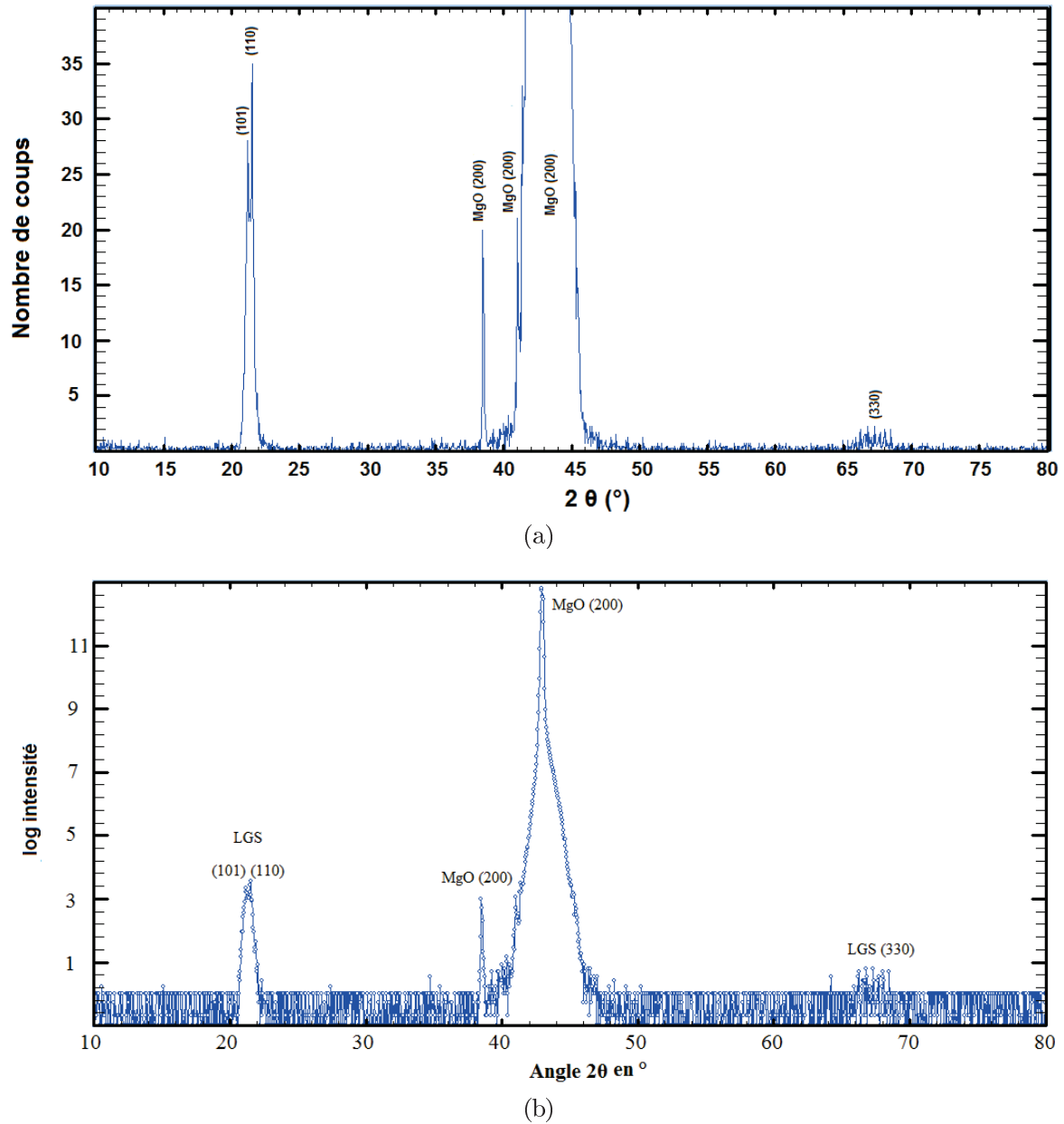


FIGURE 5.21 – Diagrammes DRX (λ CuK α 1) d'une triple couche de langasite déposée sur MgO (100). Les 3 pics du substrat MgO sont dus aux différentes longueurs d'onde issues des impuretés de la source de rayons X. Les pics restants sont identifiés comme appartenant à la langasite. (a) est présente en échelle linéaire, (b) et présenté en échelle logarithmique.

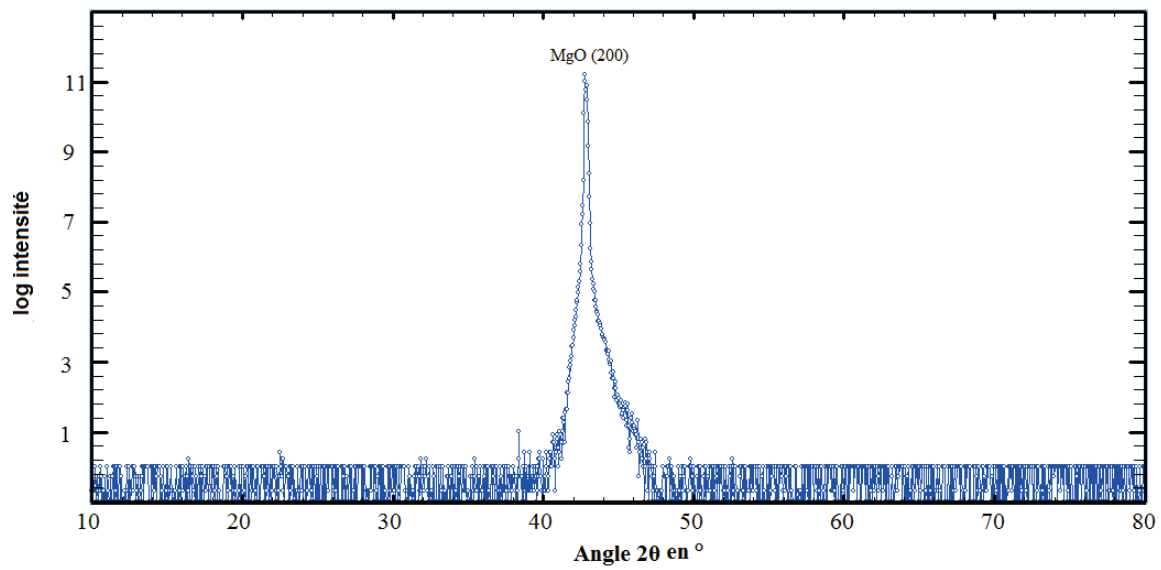


FIGURE 5.22 – Diagramme DRX (λ $\text{CuK}\alpha 1$) d'un substrat nu de MgO (100)

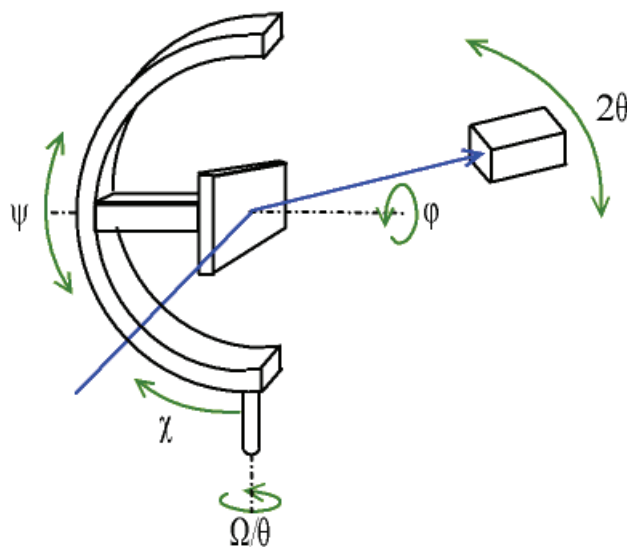


FIGURE 5.23 – Montage de diffraction 4 cercles (page wikipedia : diffractomètre)

Seules 2 familles de plan de la langasite, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 101 \rangle$, sont identifiées sur nos diagrammes θ - 2θ . Pour confirmer la présence de ces 2 plans d'orientations préférentielles, il nous faut trouver d'autres pics de diffraction de la langasite. Nous avons travaillé en considérant une croissance préférentielle soit des plans (110) soit des plans (101) de la langasite. Nous avons cherché à réaliser des mesures de φ scan et de figure de pôle sur nos dépôts en recherchant la diffraction du plan (111) (à $2\theta=27,977^\circ$ calculé) qui correspond au pic le plus intense de la langasite. Pour les φ scans, on fixe 2θ à $27,98^\circ$ et χ à $39,81^\circ$ si on considère une orientation (110) ou bien 2θ à $27,98^\circ$ et χ à $25,16^\circ$ si on considère une orientation (101). Dans le cas d'une figure de pôle, on fixe seulement 2θ à $27,98^\circ$; la mesure se fait ensuite à tous les χ et tous les φ . Les angles χ et φ sont rappelés sur la figure 5.23.

Aucune de nos mesures en φ scan et en figure de pôle n'a donné de résultats intéressants. L'absence de diffraction peut être expliquée par le fait que le diffractomètre que nous utilisons est extrêmement sélectif et ne présente pas de tolérance angulaire ou marge de mesure. Or l'angle 2θ est fixé pendant les mesures. Sans aucune marge de mesure, si un pic présente un angle 2θ légèrement différent de celui que nous fixons, nous ne pourrions pas l'observer. Or, d'après les mesures en θ - 2θ , il paraît évident qu'il existe des contraintes importantes dans la couche. Dans ce cas, les paramètres de maille des cristallites de langasite composant la couche sont modifiés et les différents plans ne diffractent pas exactement aux angles calculés dans le cas d'une poudre. L'angle de diffraction 2θ calculé du plan (111) de la langasite est donc certainement décalé, et ne se situe donc pas à $2\theta=27,98^\circ$.

Nous avons donc cherché à mettre en évidence les contraintes présentes dans nos dépôts. Un échantillon de plusieurs couches est préparé en cristallisant les couches successivement comme pour le protocole 1. Une analyse en mode θ - 2θ est réalisée après cristallisation de chaque couche, nous permettant d'observer la relaxation du dépôt au fur

et à mesure que celui-ci s'épaissit. La première couche en contact direct avec le substrat est la plus contrainte. Les couches suivantes pourront se relaxer et l'angle de diffraction du pic de texture devrait varier.

La figure 5.24 présente une superposition de 3 diffractogrammes mesurés sur un même échantillon après le dépôt de 3 couches successives. Pour une seule couche, le diagramme ne présente pas de pic. Pour 2 couches, le diagramme présente un pic à $21,7^\circ$. Pour 3 couches, le pic détecté présente un maximum à $21,4^\circ$. Le décalage des pics met en évidence la présence de contraintes présentes dans nos dépôts. Néanmoins nos mesures ne permettent de mettre en évidence que les contraintes dans la direction perpendiculaire au substrat. Sans connaître les contraintes dans le plan parallèle au substrat, nous ne pouvons pas recalculer les nouveaux angles de diffraction.

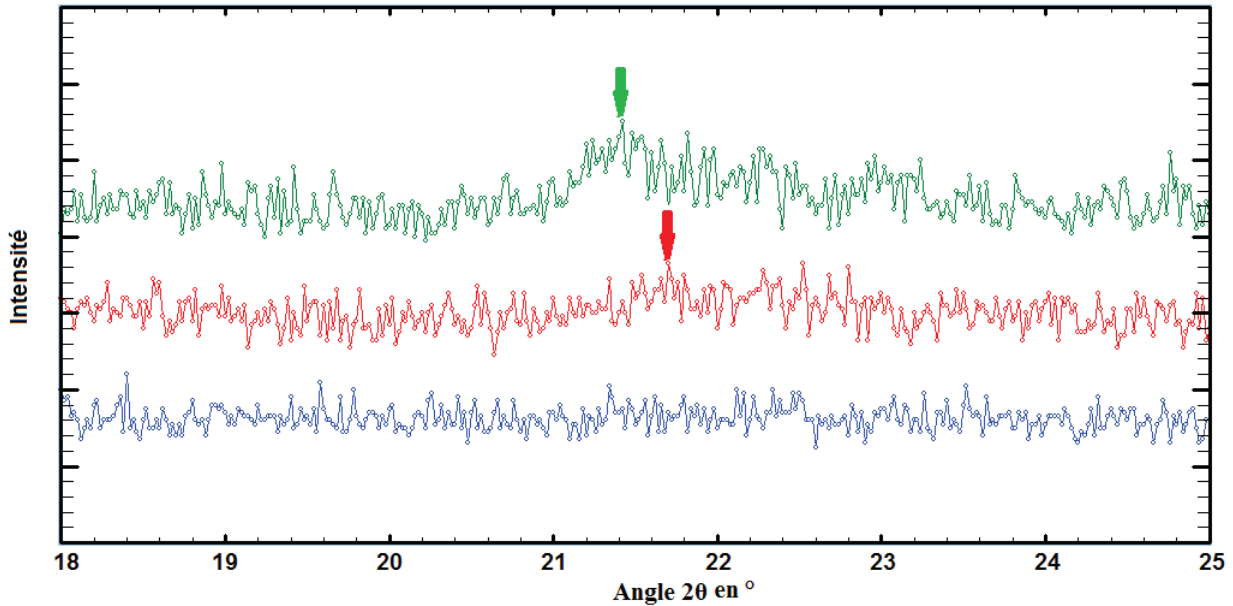


FIGURE 5.24 – Diagrammes DRX (λ $\text{CuK}\alpha 1$) superposés de dépôt de 1 couche (bleu), 2 couches (rouge) ou 3 couches (vert). La courbe bleue ne présente pas de maximum évident. La courbe rouge présente un pic avec un maximum à $21,7^\circ$. La courbe verte présente un pic avec un maximum à $21,4^\circ$.

Pour analyser complètement par diffraction des rayons X nos dépôts, il nous faut détecter plusieurs pics. En diffraction de rayons X en mode θ - 2θ à $\chi = 0$ nous n'observons que les pics correspondant aux plans parallèles au substrat. Nous cherchons donc d'autres pics de la langasite correspondant aux autres plans de diffraction. Nous choisissons de travailler avec le pic (111). Or comme démontré précédemment, la présence de contrainte dans la couche ne nous permet pas de connaître précisément l'angle de diffraction 2θ du pic (111). Il nous faudrait réaliser une série de scan θ - 2θ à tous les χ et tous les φ . En faisant une analyse à tous les χ , nous réalisons la mesure considérant l'orientation préférentielle à la fois des plans (101) et des plans (110) de nos films. Avec l'appareillage

dont nous disposons, il faudrait réaliser différentes mesures en mode θ - 2θ sur une plage de 10° autour de la position 2θ calculée du pic (111) avec un pas de $0,01^\circ$ et une exposition de 10 s par pas (temps minimum nécessaire pour observer un signal net), soit un scan durant 10000 s. Si on fait un scan tous les 5° en χ entre $\chi=0^\circ$ et $\chi=60^\circ$ cela correspond à 13 scans. Pour faire des mesures à tous les φ avec un pas de 5° cela correspond à 73 scans. Une analyse complète correspond donc à faire 949 scans de 10000 s chacun. Cela représente un temps total d'environ 110 jours de mesures sans compter les mouvements de l'appareil ! Cette mesure est beaucoup trop longue, d'autant qu'il faudrait faire ce type de mesure pour au moins 2 plans différents afin de caractériser complètement nos échantillons.

Sans solution réalisable pour analyser nos films par diffraction des rayons X, nous choisissons de travailler par diffraction des électrons.

En plus des problèmes cités précédemment, un problème de mesure est apparu régulièrement. Après les différentes analyses de diffractions par figure de pôle ou φ scan qui sont des analyses longues, de nouvelles mesures en θ - 2θ montraient le pic autour de 21° dont l'intensité devenait bien plus faible voire même nulle ce qui gênait considérablement l'analyse par DRX. Nous avons par la suite identifié le problème comme étant une dégradation de la langasite et nous en reparlerons dans un paragraphe suivant (voir paragraphe 5.3.5 page 132).

Etude sur l'orientation (110) et (101) des films de langasite sur MgO (100)

Pour tenter de comprendre l'arrangement des plans (110) et (101) de langasite sur le substrat MgO (100), nous avons recherché les différentes relations pouvant conduire à des accords entre les paramètres de ces plans et un réseau de mailles de MgO (100).

Considérant les paramètres de mailles hexagonaux de la langasite ($a=b=8,176 \text{ \AA}$, $c=5,108 \text{ \AA}$, $\gamma=120^\circ$), nous avons calculé les paramètres du plan prismatique (110) de la langasite. On obtient un rectangle de $14,165 \text{ \AA}$ par $5,108 \text{ \AA}$ illustré figure 5.25a et représenté en jaune figure 5.25b. Une étude du plan (100) du MgO permet de définir un parallélogramme de dimension $15,178 \text{ \AA}$ par $5,950 \text{ \AA}$ avec des angles de 101° représenté en orange sur la figure 5.25b. Le réseau défini par ce parallélogramme paraît assez favorable à la croissance de la langasite avec un désaccord de maille de $6,7\%$ dans la grande direction et de $14,2\%$ dans l'autre direction , ne considérant pas la déformation angulaire.

La face (101) de la langasite illustrée figure 5.26a correspond à un parallélogramme de dimension $9,639 \text{ \AA}$ et $8,176 \text{ \AA}$ avec un angle de 115° . Une étude comparative de cette face avec un réseau de maille de MgO (100) permet de définir un parallélogramme de $9,414 \text{ \AA}$ et $8,434 \text{ \AA}$ et un angle de $116,56^\circ$. Le réseau formé paraît plus favorable à la croissance de la langasite avec un désaccord de maille de seulement de $2,2\%$ dans la grande dimension et de $3,1\%$ dans l'autre direction, l'écart d'angle entre les parallélogrammes étant négligeable.

En conclusion de cette étude il semble que les plans (101) et (110) soient favorables à la croissance de la langasite. De plus on observe dans les deux cas que la face LGS doit se dilater pour correspondre au site de MgO proposé. Cette dilatation s'accompagne d'une augmentation des paramètres de maille de la langasite, qui conduit à des distances interréticulaires plus grandes et des angles 2θ mesurés en DRX plus petits. Cette observation peut expliquer les décalages vers les petits angles observés sur nos diagrammes de diffraction.

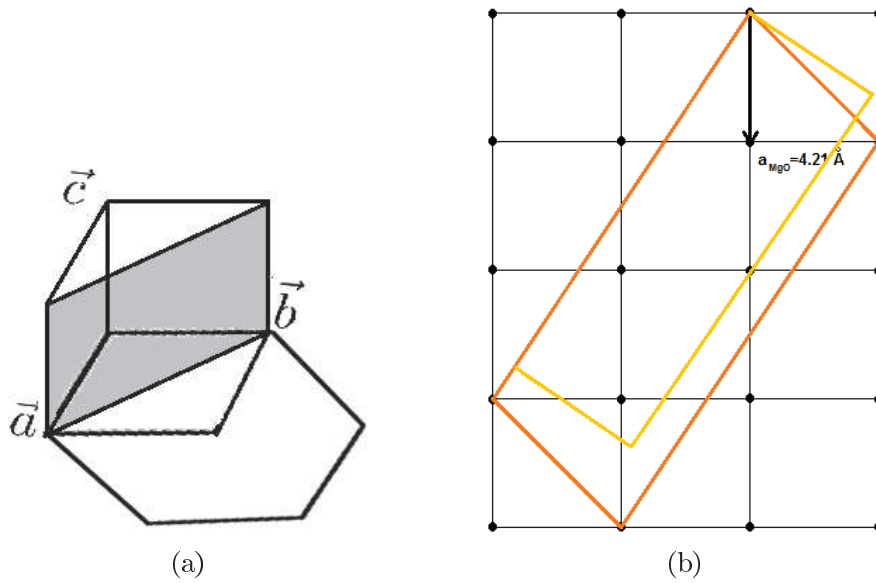


FIGURE 5.25 – (a) Schéma représentant la face rectangulaire (110) de dimension 14,16 Å par 5,10 Å de la langasite. (b) Réseau de mailles de MgO (100), "a" désigne le paramètre de maille du MgO. Le parallélogramme orange correspond à un site de fixation possible de la langasite (110) sur MgO (100) : dimensions de 15,178 Å et 5,950 Å avec un angle de 101°. Le rectangle jaune correspond à la face (110) de la langasite de dimension 14,165 Å par 5,108 Å.

Comme la diffraction des rayons X ne nous a pas permis de conclure, nous avons mené d'autres études physiques qui dépendent de l'orientation.

Des mesures d'optique non linéaire ont été réalisées au laboratoire SYMME par génération de seconde harmonique (SHG) en transmission à travers nos échantillons. La génération de seconde harmonique est un phénomène dans lequel des photons interagissant avec un matériau non-linéaire sont combinés pour former de nouveaux photons avec le double de l'énergie, donc avec le double de la fréquence ou la moitié de la longueur d'onde des photons initiaux. D'après les modélisations réalisées, la SHG en transmission avec une incidence nulle d'une couche texturée de langasite selon le plan (101) doit conduire

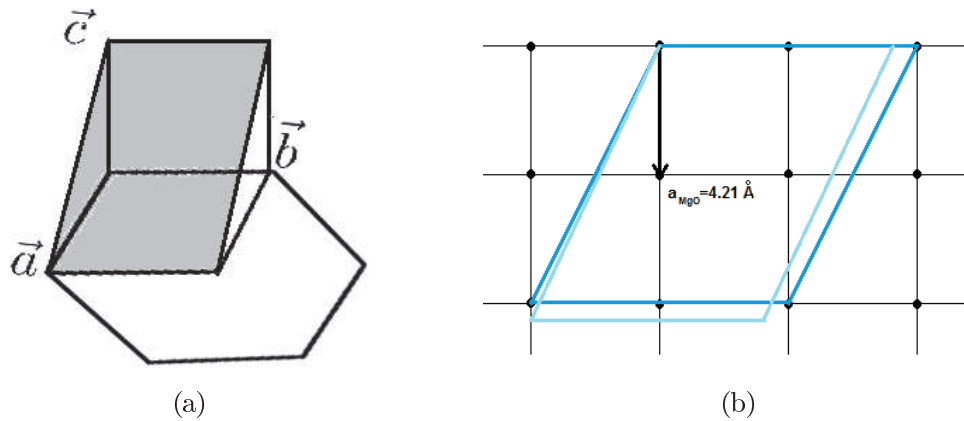


FIGURE 5.26 – (a) Schéma représentant la face parallélogramme (101) de la langasite définie par des dimensions de 9,639 Å par 8,176 Å et un angle de 115°. (b) Réseau de mailles de MgO (100), "a" désigne le paramètre de maille du MgO. Le parallélogramme en bleu foncé correspond à un site de fixation possible de la langasite (101) sur MgO (100) : dimensions de 9,414 Å et 8,434 Å avec un angle de 116,56°. Le parallélogramme bleu clair correspond à la face (101) de la langasite de dimension 9,639 Å par 8,176 Å et un angle de 115°.

à un signal alors qu'une couche texturée selon le plan (110) ne permet la transmission d'aucun signal. La technique utilisée est celle dite des "franges de Maker" en incidence normale. La polarisation du faisceau incident a été varié à l'aide d'une lame demi-onde. Dans le cas des mesures réalisées sur les couches de langasite sur MgO (100) aucun signal de SHG en transmission n'a été détecté. Cette analyse semble infirmer la possibilité d'une texture (101) et ne permet pas de confirmer avec certitude la texture (110) d'une couche de langasite sur MgO (100).

La diffraction d'électrons rétrodiffusés (en anglais electron backscattered diffraction ou EBSD) est une technique cristallographique permettant de mesurer l'orientation cristallographique de matériaux, et peut être utilisée pour déterminer la texture ou l'orientation préférentielle de matériaux monocristallins ou polycristallins. Des mesures préliminaires ont été réalisées et ont montré l'orientation (110) de la texture de la couche de langasite déposée sur MgO (100). Malgré un premier dépôt d'une couche de 10 nm de carbone, la surface de l'échantillon n'est pas suffisamment conductrice et la charge créée par les électrons ne nous a pas permis de prendre des images de ces mesures.

La littérature présente des dépôts de langasite sur MgO (100), par pulvérisation cathodique avec l'obtention de langasite polycristalline présentant une croissance préférentielle selon le plan (110) [99].

5.3.4.2 Analyses par diffraction des électrons

Pour compléter l'analyse des films, nous avons réalisé des mesures par diffraction électronique à l'aide d'un MET. Une première analyse est réalisée à partir d'une cross section d'un échantillon, une seconde à partir d'éclats issus du grattage d'un échantillon.

La préparation d'un échantillon en cross section a été décrite dans le paragraphe 5.3.3. La figure 5.27 montre un cliché de diffraction d'un film de langasite, présentant des anneaux. L'indexation de ces anneaux est montrée sur la figure avec l'ajout d'un diagramme de poudre simulé de langasite sur la figure. On observe que les anneaux de diffraction correspondent à des pics sur le diagramme calculé de poudre de langasite. Nous avons donc identifié la langasite. La présence d'anneaux démontre l'aspect polycristallin et donc l'absence de texture de ce film de langasite. Néanmoins, l'aspect général de l'échantillon est très dégradé, et comme pour l'évaluation de l'épaisseur du film présenté au paragraphe 5.3.3 page 118, l'analyse des images MET ne permet pas de caractériser de façon certaine l'aspect cristallin des films de langasite.

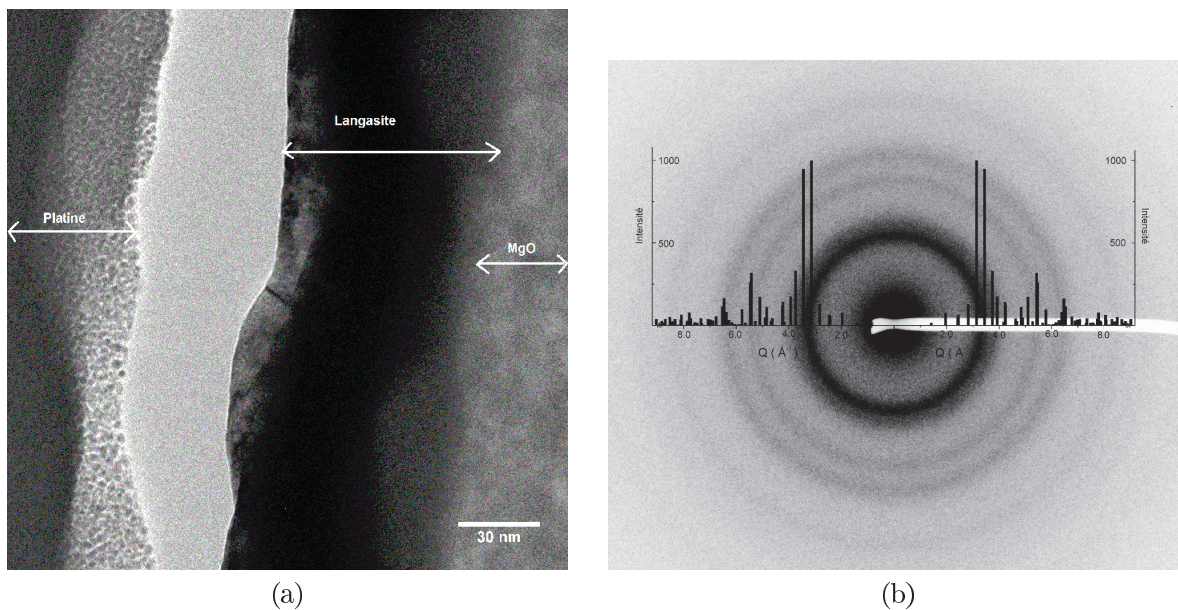


FIGURE 5.27 – Images MET en champ clair (a) Image de la cross section d'un film de langasite déposé sur MgO (100). (b) Cliché de diffraction électronique de la couche de langasite avec indexation des anneaux par un diagramme de poudre calculé de langasite

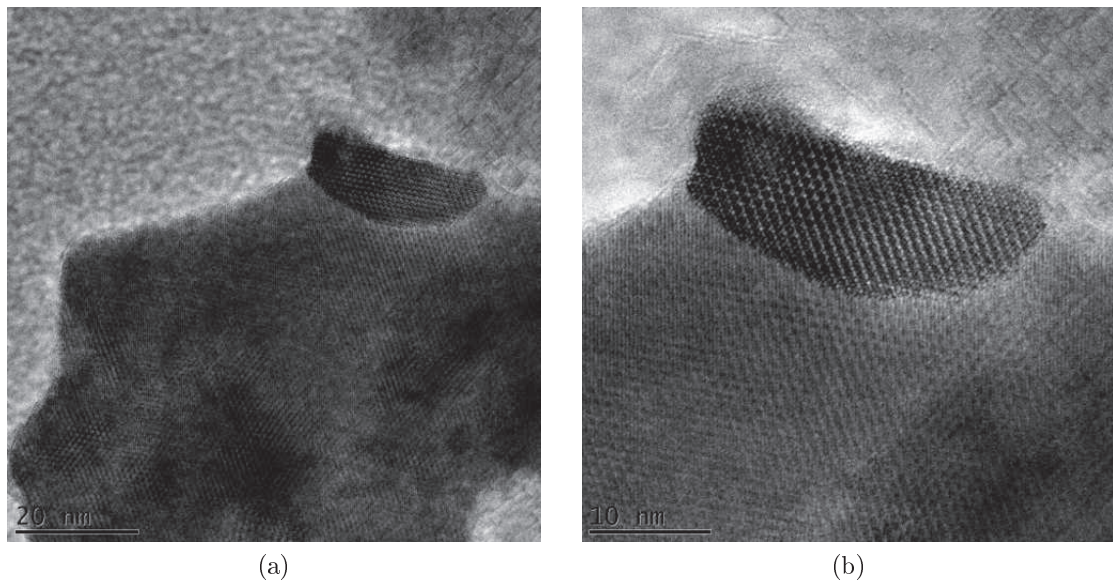


FIGURE 5.28 – Images MET champ clair en haute définition d'un éclat de langasite sur MgO (100). La zone claire d'aspect peau d'orange correspond à MgO. La partie de couleur foncée correspond à la langasite. On observe 2 domaines cristallins d'orientation différente.

Des éclats d'un film composé d'une couche de langasite déposée sur MgO (100) sont obtenus par grattage avec une pointe diamant. Des images de ces éclats sont réalisées par MET et sont présentées figure 5.28. On observe sur ces figures une large zone foncée correspondant à la langasite où deux zones distinctes sont visibles. Ces deux zones correspondent à deux domaines de croissance qui ne présentent pas la même orientation. Une petite zone est orientée selon l'axe \vec{c} de la langasite, on distingue bien l'axe ternaire. La plus grande zone présente une autre orientation. On observe donc une portion de film polycristalline.

Nos dépôts sont donc polycristallins et présentent une orientation fortement préférentielle selon une direction que nous n'avons pas déterminé avec certitude.

5.3.5 Dégradation de la langasite

5.3.5.1 Dégradation des films de langasite

Au cours de nos travaux sur les caractéristiques cristallographiques des films, nous avons été confrontés à des difficultés importantes. Pour un même échantillon, sur les diffractogrammes enregistrés en mode θ - 2θ , nous avons observé une baisse de l'intensité des pics détectés. Entre 2 mesures espacées d'une semaine on observe une baisse significative de l'intensité du pic de texture. Après un mois environ aucun pic n'est détecté. En conservant nos échantillons en dessiccateur, la dégradation des nos échantillons était beaucoup plus lente : un pic de diffraction peu intense autour de 21° étant toujours présent au bout d'un an.

La diminution jusqu'à disparition de tout pic de diffraction caractéristique de la couche de langasite, nous laisse supposer que les films s'amorphisent au cours du temps. Le stockage au dessiccateur permettant de préserver la cristallinité des films indique que l'humidité de l'air favorise leur dégradation.

Après l'étape d'amorphisation du film, on a apparition d'une nouvelle phase cristalline. La figure 5.29 présente un diagramme de diffraction des rayons X réalisé en incidence rasante à $\theta=0,4^\circ$ avec un balayage détecteur. Ce type de scan permet d'analyser la surface d'un échantillon. Ainsi dans le cas d'une couche mince seul le film est analysé, il n'y a aucun signal dû au substrat.

Un grand nombre de pics présents sur le diagramme 5.29 page suivante sont indexables (tableau 5.3). On identifie la phase $\text{La}_{4.84}\text{Ga}_{0.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{13}$ (PDF : 04-016-7512)[110], de type apatite déjà présentée dans le paragraphe 4.3.6 page 82. Cette phase non stœchiométrique est une solution solide dérivant des phases $\text{La}_5\text{GaSi}_2\text{O}_{13}$ (PDF : 04-016-7513)[110]. Remarquons que ces phases présentent un déficit en gallium par rapport à la stœchiométrie de la langasite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$. Les phases $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ou Ga_2O_3 ne sont pas présentes dans le diagramme.

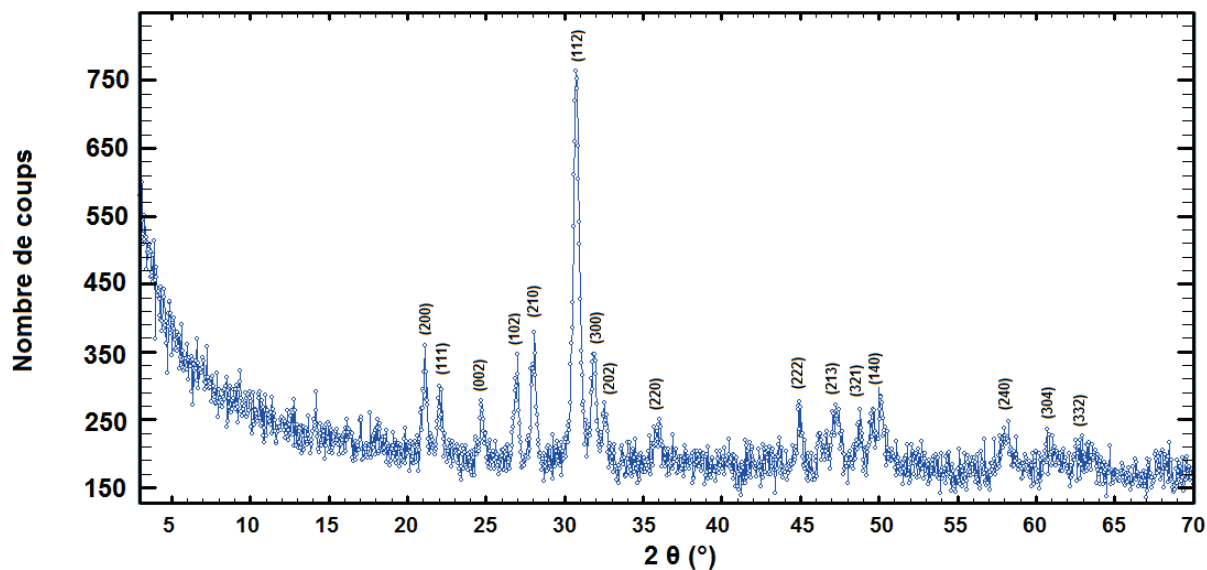


FIGURE 5.29 – Diagramme DRX (λ CuK α 1) en incidence rasante où θ est fixé à $0,4^\circ$, d'une couche de langasite déposée sur substrat de MgO(100) 3 mois après le dépôt. La phase L(G,S) est indexée.

Tableau 5.3 – Indexation des pics de diffraction observées sur le diagramme présenté en figure 5.29. La phase noté L(G,S) correspond à une solution solide de type apatite $\text{La}_{4.84}\text{Ga}_{0.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{13}$ (PDF : 04-016-7512)[110]

hkl	2θ couche mince mesuré ($^\circ$)	2θ expérimental de la phase L(G,S) ($^\circ$)
200	21,37	21,04
111	22,10	21,98
002	24,67	24,60
102	26,74	26,80
210	27,97	27,95
112	30,79	30,77
300	31,64	31,79
202	32,38	32,56
220	36,49	36,87
222	44,86	44,83
213	47,06	47,23
321	48,77	48,65
140	49,75	49,46
240	57,95	57,77
304	60,76	60,86
332	62,72	62,66

5.3.5.2 Dégradation des substrats de langasite

La dégradation des films de langasite que nous avons observée est à mettre en parallèle avec la dégradation de monocristaux de langasite étudiés au laboratoire SYMME par Thierry Aubert. Des monocristaux de langasite ont été placés à haute température pendant un ou plusieurs jours. Des défauts à la surface des échantillons ont été alors observés. L'apparition de défauts dépend du temps et de la température du traitement thermique appliqué, et dépend aussi du substrat. En effet, d'un fournisseur à l'autre les substrats de langasite ne se dégradent pas de la même façon. La qualité cristalline du substrat influence la dégradation des substrats.

La figure 5.30 présente plusieurs photographies MEB obtenues par détection d'électrons secondaires d'un substrat de langasite recuit à 1200 °C pendant une semaine. On observe sur la figure *a* la présence en surface du cristal de nombreux défauts avec un aspect proche d'un impact sur du verre. La figure *b* présente un agrandissement important d'un de ces défauts. On observe alors un enchevêtrement de cristallites en forme d'aiguilles. La figure *c* permet d'observer des facettes sur les aiguilles prouvant leurs caractères cristallins. L'analyse EDX réalisée est présentée figure 5.4. Ces mesures sont réalisées sans références et les taux mesurés donc relatifs et non absolus. Les comparaisons entre ces mesures et des valeurs théoriques de pourcentages massiques sont donc réalisées à titre d'indications. Les points #3 et #5 correspondent au substrat non dégradé, c'est à dire la langasite. Les pourcentages massiques mesurés sont comparables à ceux calculés pour la langasite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$. Le point #4 est mesuré au milieu d'un amas d'aiguilles. On peut constater que les pourcentages massiques mesurés sont proches de ceux de la phase de type apatite $\text{La}_5\text{GaSi}_2\text{O}_{13}$. Les analyses des points #2 et #6 donnent des pourcentages massiques intermédiaires entre la langasite et la phase apatite $\text{La}_5\text{GaSi}_2\text{O}_{13}$. On suppose que la poire d'interaction de la mesure EDX englobe à la fois la phase apatite et le substrat langasite.

On peut conclure que ces mesures montrent à nouveau que la dégradation de la langasite conduit à la formation d'une phase de type apatite.

Tableau 5.4 – Mesure du pourcentage massique des éléments La, Ga et Si mesuré par EDX sur le substrat de langasite recuit à 1200 °C pendant 1 semaine présenté figure 5.30

	Zone	La (% massique)	Ga (% massique)	Si (% massique)
-	Langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$)	52,5	43,9	3,5
#3	Substrat non dégradé	57,5	39,2	3,3
#5	Substrat non dégradé	55,7	40,7	3,6
-	$\text{La}_5\text{GaSi}_2\text{O}_{13}$	84,6	8,5	6,8
#2	Aiguilles	74,7	16,9	8,4
#4	Aiguilles	85,2	10,7	4,1
#6	Aiguilles	75,7	17,6	6,7

Une étude cristalline par diffraction des rayons X en mode θ - 2θ a été réalisée. Nous avons fait les mesures à la longueur d'onde $K\alpha_1$ du cuivre. Le diagramme obtenu est présenté figure 5.31 en échelle logarithmique. Le tableau 5.5 propose une indexation des pics observés sur le diffractogramme : les pics notés par une lettre correspondent aux plans (h00) de la langasite ; les pics notés par un chiffre peuvent être indexés par la phase de type apatite préalablement caractérisée lors de la dégradation des films de langasite ainsi que sur les synthèses n'ayant pas conduit à la formation de la langasite (voir paragraphe 4.3.6 page 82). Les monocristaux de langasite se dégradent donc en conduisant la formation d'une solution solide de type apatite $\text{La}_{5-x}(\text{Si}_{3-y}\text{Ga}_y)\text{O}_{13+z}$.

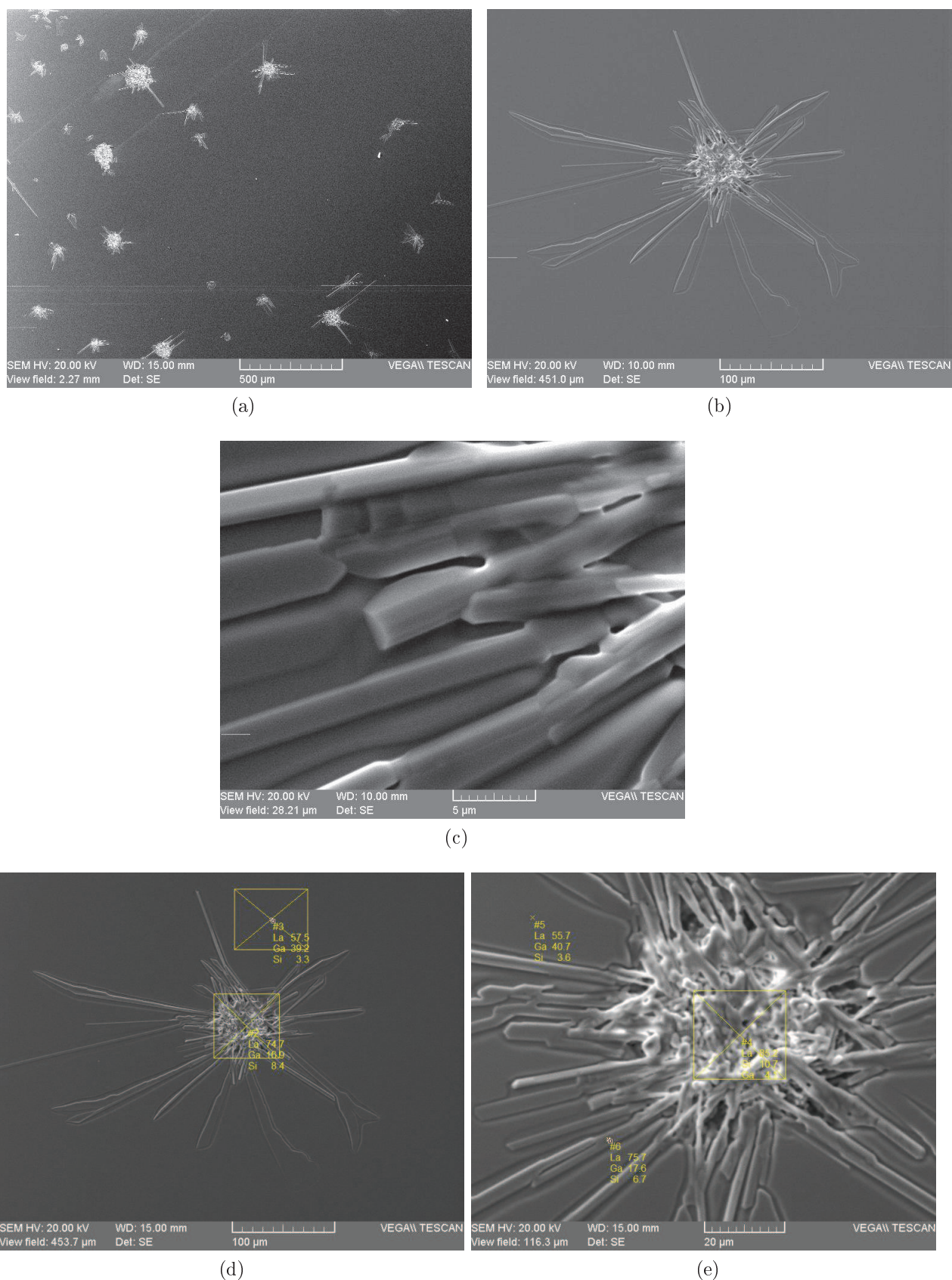


FIGURE 5.30 – Images de microscopie électronique à balayage par détection d'électrons secondaires d'un substrat monocristallin de langasite recuit à 1200 °C pendant 1 semaine. *a*, *b* et *c* correspondent à des images de défauts à grossissement de plus en plus important. *d* et *e* présente une analyse par EDX. Les mesures #2 et #5 sont des analyse de langasite non dégradées. Les mesures #3, #4 et #6 correspondent à des points où la langasite est dégradée

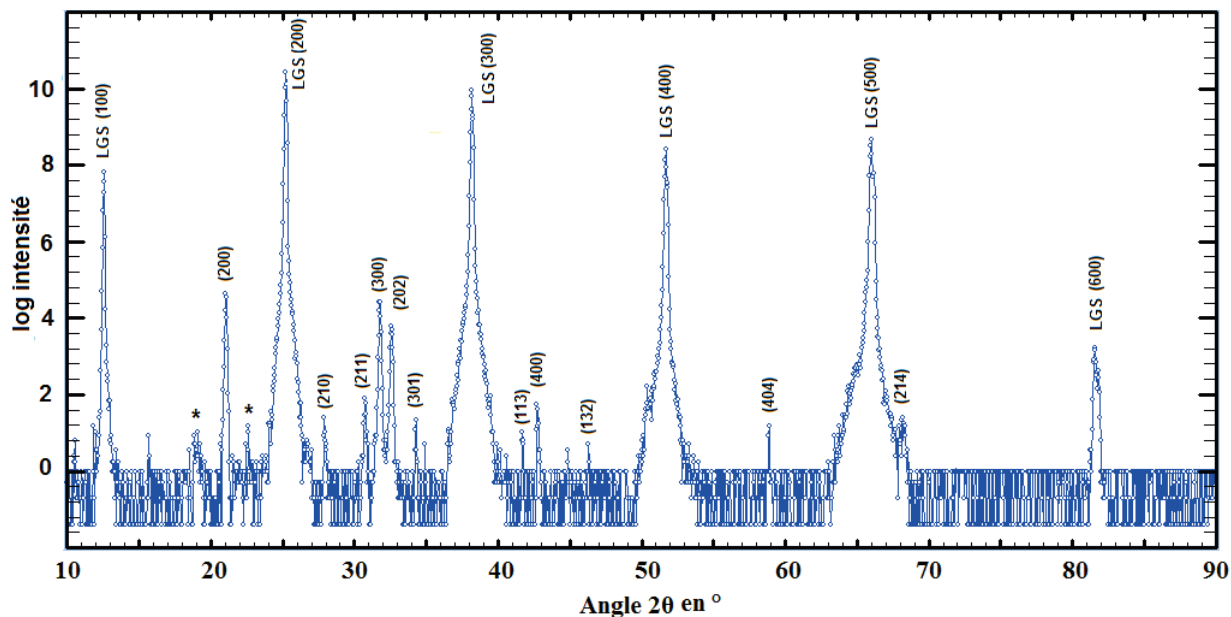


FIGURE 5.31 – Diagramme DRX ($\lambda \text{ CuK}\alpha 1$) d'un substrat de langasite acheté chez Wit-core chauffé à 1200°C pendant 1 semaine. Le diagramme est présenté à l'échelle logarithmique. La phase L(G,S) est indexée.

Tableau 5.5 – Indexation des pics observés sur le diagramme présenté figure 5.31.

hkl	2θ mesuré (°)	2θ expérimental de la phase L(GS) (°)
*	18,60	-
L(GS) 200	20,90	21,04
*	22,59	-
L(GS) 210	27,90	27,95
L(GS) 211	30,66	30,61
L(GS) 300	31,52	31,79
L(GS) 202	32,47	32,56
L(GS) 301	34,10	34,18
L(GS) 113	41,6	41,78
L(GS) 400	42,67	42,83
L(GS) 132	46,17	46,17
L(GS) 214	58,70	58,65
L(GS) 404	68,16	68,27

5.3.5.3 Conclusion sur la dégradation de la langasite

Les dégradations de la langasite que ce soit celle des films à température ambiante ou des monocristaux à 1200°C conduisent à la formation de phases thermodynamiquement plus stables de types apatites dérivés de $\text{La}_{5-x}(\text{Si}_{3-y}\text{Ga}_y)\text{O}_{13+z}$. Plusieurs phases sont décrites dans la littérature telles que $\text{La}_5\text{GaSi}_2\text{O}_{13}$ [110], $\text{La}_5\text{Si}_3\text{O}_{13.5}$ [109] ou encore $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ [108], qui sont des solutions solides dans lesquelles le silicium est substitué par le gallium. Ce type de phases a par ailleurs été caractérisé lors de certaines de nos synthèses ratées n'aboutissant pas à la langasite à cause de précurseurs TEOS probablement hydrolysés.

5.3.6 Caractéristiques piézoélectriques

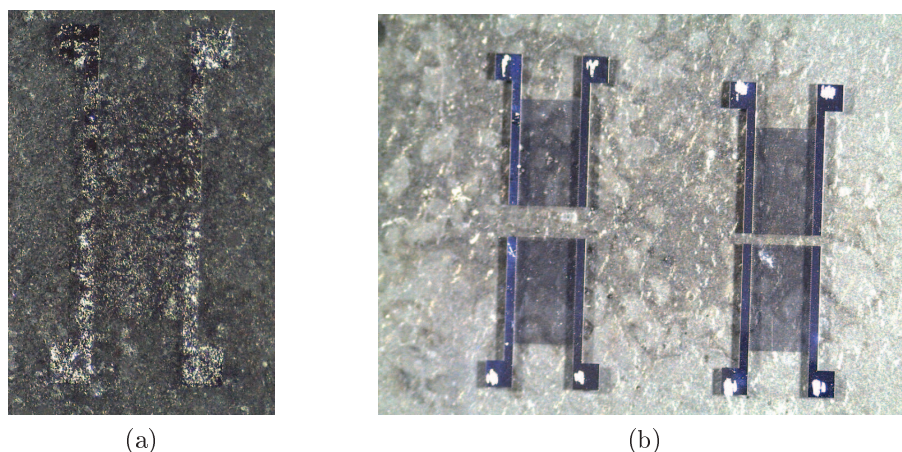
La mesure des propriétés piézoélectriques des couches de langasite est un objectif de notre travail. C'est la propriété indispensable pour une application future. Nous nous sommes rendus à l'institut Jean Lamour à Nancy pour mesurer les propriétés piézoélectriques des nos dépôts de langasite sur MgO (100). Ces travaux ont été réalisés à un moment où nous pensions avoir des films de langasite texturés sur MgO (100). Une mesure du paramètre d_{33} par la méthode de Berlincourt ou berlincourmètre est réalisée. La méthode de berlincourt est basée sur la comparaison de la réaction à l'application d'une force mécanique vibrante entre un matériau référence et le matériau à analyser [117]. L'échantillon à analyser est placé entre deux pièces métalliques et soumis à une contrainte. Un condensateur est connecté à l'ensemble et se charge grâce au courant produit par l'effet piézoélectrique. Une mesure de la tension aux bornes du condensateur permet de calculer le coefficient piézoélectrique d_{33} . Les mesures n'ont donné aucun résultat intéressant. Le caractère isolant du substrat ne laisse aucune chance à des charges de passer au travers de l'échantillon. Or ceci est indispensable pour ce type d'analyse. Après l'échec de cette mesure, aucun essai d'analyse par vibrométrie laser n'est mené. Le caractère isolant du substrat MgO comme de la couche de langasite ne permet pas de mesurer directement un coefficient piézoélectrique. Une autre possibilité est de réaliser des dispositifs SAW. Si ces dispositifs ne permettent pas de déterminer directement un coefficient piézoélectrique, la transmission d'un signal par les électrodes interdigitées permet de démontrer le caractère piézoélectrique du dépôt. Nous présenterons dans le paragraphe suivant les travaux que nous avons menés.

La réalisation de dispositifs à ondes acoustiques de surface appelés SAW a été faite à l'institut Jean Lamour à Nancy avec Omar ELMAZRIA, Didier ROUXEL et Brice VINCENT. Nous avons testé 3 échantillons présentant de bonnes qualités cristallines. Pour obtenir un dispositif SAW, il faut déposer les transducteurs interdigités IDT grâce à une technique de photolithographie et gravure. Dans un premier temps, une couche

d'aluminium de 80 nm d'épaisseur est déposée par pulvérisation cathodique. La surface est ensuite recouverte d'une résine photosensible. Un masque sur lequel sont dessinés les motifs des électrodes est déposé sur l'échantillon. La couche est ensuite exposée à des radiations ultra violettes à travers le masque. La résine qui a été exposée aux UV est soluble dans un bain développeur. L'aluminium non protégé par la résine est ensuite éliminé grâce à un bain d'acide (c'est l'étape de gravure). La résine qui était protégée par le masque est ensuite éliminée dans de l'acétone, les électrodes d'aluminium sont ainsi prêtes pour les mesures. Un contrôle de la fonctionnalité des dispositifs est réalisé par un appareil à modulation de fréquence.

Nous avons fait 2 essais de dispositifs SAW. Les premiers échantillons testés ont conduit à des électrodes très dégradées (figure 5.32a). Les électrodes sont déchirées et coupées, il paraît alors évident qu'aucun signal électrique ne peut être transmis par ces électrodes. Les échantillons que nous avons utilisés pour déposer les dispositifs présentaient une rugosité arithmétique de 50 nm environ. Cette rugosité est bien trop importante comparée à l'épaisseur des électrodes de 100 nm et explique l'état dégradé de ces dernières. Après avoir réglé le problème de rugosité, nous avons refait les mêmes essais avec des échantillons présentant une rugosité arithmétique de 5 nm. Les électrodes obtenues sont alors de belle qualité (figure 5.32b). Néanmoins les tests de transmission de signal n'ont donné aucun résultat, sur aucune des 12 électrodes en bon état que nous avons obtenues.

Dans un premier temps nous avons expliqué cet échec de 2 manières différentes : soit la couche n'est pas piézoélectrique, soit elle ne l'est pas suffisamment. Nous pensions que la couche n'était pas bien cristallisée, ou que l'orientation de la couche n'était pas favorable à des propriétés piézoélectriques. Nos dernières conclusions montrant la dégradation des films de langsite et la double orientation préférentielle des plans (110) et (101) du film de langsite déposé sur MgO (100) sont des explications plus probables à l'absence de propriétés piézoélectriques.



(a)

(b)

FIGURE 5.32 – Photos de dispositif SAW réalisées à l’institut Jean Lamour. La hauteur moyenne des dispositifs est de 5 mm environ. (a) Électrode de type SAW, déposée sur une couche présentant une rugosité arithmétique de 50 nm. (b) Électrodes de type SAW, déposées sur une couche présentant une rugosité arithmétique de 5 nm

5.3.7 Conclusion des dépôts sur MgO(100) et perspectives

Les travaux menés sur les dépôts de langasite sur MgO(100) nous ont permis de mettre au point un protocole de réalisation de film. La filtration de la solution suivie d’un traitement thermique composé d’une première rampe de $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu’à 600°C suivie d’une seconde rampe à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu’à 1000°C permet d’obtenir un film céramique présentant une faible rugosité (<5 nm). Une étude cristalline des dépôts par diffraction des rayons X montre une orientation préférentielle des plans (110) et (101) de la langasite déposée sur MgO (100). Nous avons constaté un problème de stabilité de nos films dans le temps avec dégradation de la langasite et la formation d’une phase de type apatite. Recouvrir le film d’une couche métallique pourrait permettre de protéger la langasite et aussi de former une électrode à la surface utile pour des applications piézoélectriques comme dans le cas des couches supraconductrice d’YBaCuO protégées par une couche d’argent [118].

5.4 Dépôts sur substrat MgO(111)

Face à la difficulté d'obtenir une texture pour les dépôts de langasite sur substrat cubique orienté (100) nous cherchons des substrats plus favorables à la croissance de la langasite. Le choix de MgO (111) permet d'envisager une croissance épitaxiale de la langasite de symétrie trigonale suivant l'axe ternaire du système cubique de MgO (111). Le matériau du substrat étant le même il n'y a aucun changement de protocole de dépôt. Nous nous intéressons ici uniquement à l'analyse cristallographique des films.

5.4.1 Dépôt et analyse cristalline

Les dépôts sont réalisés par spin-coating avec une accélération de 3000 tr/min^2 et une vitesse de rotation de 3000 tr/min pendant 30 s. Le traitement thermique sous air est composé d'une première rampe à $0,5^\circ\text{C/min}$ jusqu'à 600°C puis d'un palier d'une heure à cette température, suivis d'une seconde rampe à 10°C/min jusqu'à 1000°C . 2 couches sont déposées successivement en cristallisant la langasite couche après couche.

L'étude cristallographique est réalisée par diffraction des rayons X en mode θ - 2θ . Le diagramme présenté figure 5.33 a été mesuré sur le goniomètre de texture entre les angles, 20° et 100° en 2θ .

Le tableau 5.6 propose une indexation des pics marqués dans le diagramme 5.33. Les pics o et h correspondent aux pics (111) et (222) du MgO. Tous les autres pics sont indexés comme étant des pics de la langasite. Comme pour le diagramme obtenu sur substrat de Si(100), l'influence du substrat implique la croissance de langasite polycristalline sans pour autant retrouver un diagramme de poudre complet. Les décalages d'angle 2θ sont relativement faibles par rapport aux angles calculés. Sont reportés en bas du tableau 5.6, tous les pics de la langasite dont les intensités relatives sont supérieures à 10% et qui ne sont pas présentes sur le diagramme. Le substrat favorise certaines orientations de croissance telles que (101) ou (201) faisant ainsi varier les intensités relatives.

On conclut cette étude par l'obtention d'un film polycristallin de langasite sur MgO (111).

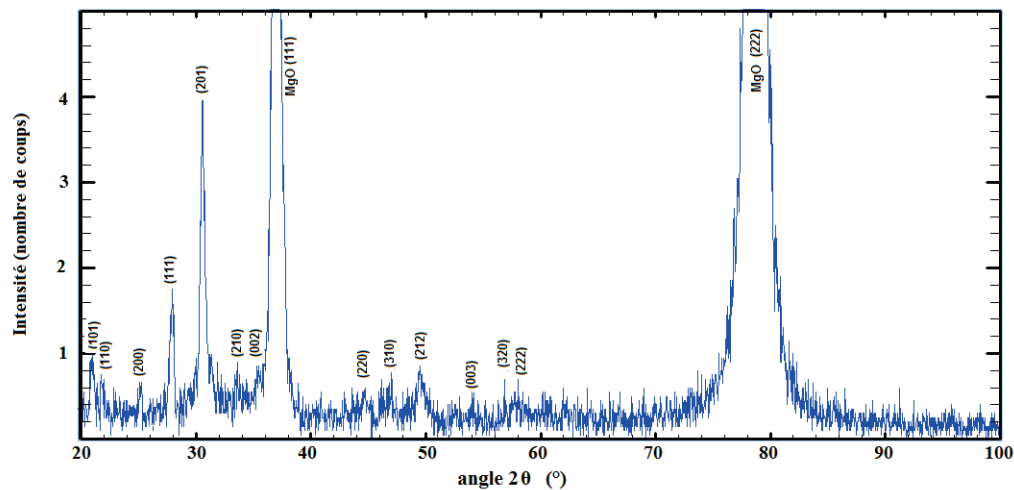


FIGURE 5.33 – Diagramme DRX (λ CuK α 1) d'une couche de langasite déposée sur MgO (111) mesurée sur le diffractomètre de texture

Tableau 5.6 – Indexation des pics mesurés sur le diagramme 5.33, et pics intenses (>10%) de la langasite absents du diagramme. Le nombre coups mesurés pour les pics correspondant à la langasite sont exprimés en pourcentage par rapport au pic le plus intense mesurés.

hkl	$2\theta(^{\circ})$ couche mince	$2\theta(^{\circ})$ DRX sur poudre	Intensité mesuré en nb de cps (%)	Intensité relative sur poudre (%)
101	21,2	21,47	0,9 (23,1)	4,9
110	21,7	21,77	0,7 (17,9)	6,5
200	25,2	25,16	0,6 (15,4)	12,9
111	27,9	27,99	1,2 (30,8)	99,9
201	30,6	30,75	3,9 (100)	94,8
210	33,5	33,49	1 (25,6)	33,1
002	35,3	35,20	0,8 (20,5)	17,5
012	-	37,98	-	14,3
300	-	38,136	-	12,1
022	-	43,76	-	11,2
220	44,5	44,3	0,5 (12,8)	4,9
310	46,2	46,24	0,7 (17,9)	17,4
212	49,5	49,37	0,8 (20,5)	31,8
131	-	49,76	-	26,1
003	53,9	53,94	0,6 (15,4)	0,7
320	56,7	56,67	0,7 (17,9)	1,9
222	57,9	57,82	0,7 (17,9)	3,2
231	-	59,76	-	16,4
410	-	59,87	-	10,9
203	-	60,42	-	11,5

5.4.2 Dégradation du film

Après les observations de la dégradation des films minces de langasite sur $MgO(100)$, nous avons réalisé une analyse de diffraction des rayons X sur un échantillon composé d'une couche mince de langasite déposée sur $MgO(111)$. Cet échantillon a été conservé en boîte individuelle sans contrôle de l'atmosphère pendant un an.

La figure 5.34 présente le diffractogramme obtenue en mode θ - 2θ . Le tableau 5.7 présente une proposition d'indexation d'une partie des pics noté sur le diagramme. On observe à nouveau la présence de la phase apatite de même type que celles observées précédemment pour la dégradation des films de langasite déposé sur $MgO(100)$ (voir paragraphe 5.3.5).

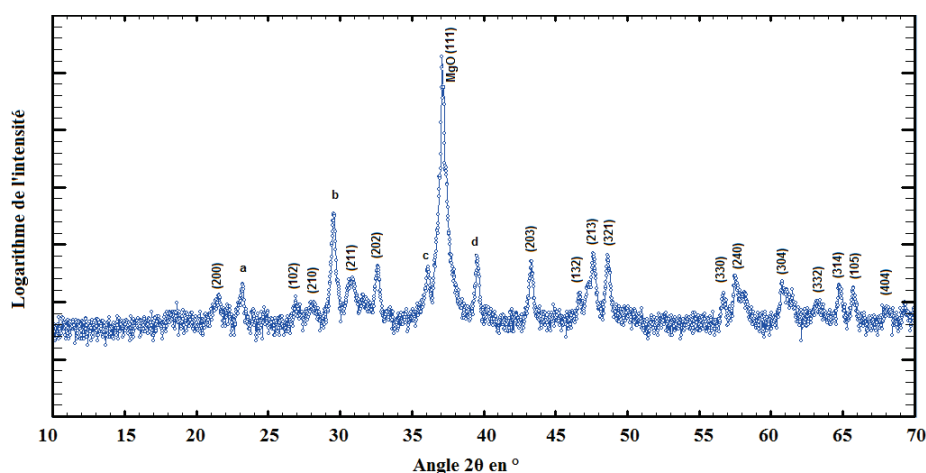


FIGURE 5.34 – Diagramme DRX (λ $CuK\alpha_1$) d'une couche de langasite déposée sur $MgO(111)$ conservée en boîte individuelle sans contrôle de l'atmosphère pendant un an

Tableau 5.7 – Indexation de la majorité des pics de diffraction observés sur le diagramme présenté en figure 5.34. La phase noté L(G,S) correspond à une solution solide de type apatite $\text{La}_{4.84}\text{Ga}_{0.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{13}$ (PDF : 04-016-7512)[110].

Pic	2θ couche mince mesuré (°)	2θ expérimental de la phase L(G,S) (°)
200	21,45	21,04
a	23,11	-
102	26,77	26,80
210	27,97	27,95
b	29,40	-
211	30,67	30,61
202	32,51	32,59
c	36,02	-
d	39,52	-
203	43,18	43,19
132	46,43	46,20
213	47,65	47,23
321	48,68	48,65
330	56,72	56,63
240	57,56	57,76
304	60,79	60,86
332	62,82	62,66
314	64,97	65,15
105	65,65	65,42
404	68,14	68,27

5.4.3 Conclusion des dépôts sur MgO (111)

L'utilisation des substrats MgO (111) a conduit à l'obtention de films polycristallins. La présence d'un axe d'ordre 3 sur le substrat n'a pas permis de texturer la langasite. A nouveau la dégradation du film de langasite a été observée.

5.5 Dépôts sur substrat $MgAl_2O_4$ (111) de type spinelle

Un dernier essai de texturation de langasite est réalisé en utilisant le substrat $MgAl_2O_4$ de type spinelle orienté selon le plan (111). $MgAl_2O_4$ est un cristal cubique appartenant au groupe $Fm-3m$ dont le paramètre de maille est égal à : $a_{MgAl_2O_4} = 8,0831 \text{ \AA}$, $V = 528,12 \text{ \AA}^3$.

Le choix de l'orientation (111) permet d'envisager une croissance de la langasite trigonale sur l'axe 3 du cube, et d'espérer ainsi l'obtention d'une couche texturée. Des dépôts de langasite sur le substrat $MgAl_2O_4$ (111) sont décrits dans la littérature comme permettant une croissance épitaxiale selon l'axe \vec{c} de la langasite [97].

Les dépôts sont réalisés par spin coating à partir d'une solution à base de nitrates. Ce choix est dicté par la forme et la dimension des substrats : carré, 5 mm de côté. Le dépôt est ensuite séché à l'étuve à 60°C pendant 5 min. Le traitement thermique sous air est composé d'une première rampe à $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 600°C suivie d'un palier d'une heure à cette température et d'une seconde rampe à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1000°C suivie d'un palier de 2 heures à cette température. La descente en température ne dépend que de l'inertie du four (passage de 1000°C à 500°C en 1h40). L'analyse des échantillons est réalisée par microscopie à force atomique et diffraction des rayons X.

5.5.1 Aspect morphologique

Une première observation du dépôt à l'œil nu permet de voir des traces et des taches. Le dépôt n'est donc pas homogène, il y a eu un fort démouillage pendant le traitement thermique.

L'analyse de la surface des dépôts sur spinelle est réalisée par AFM et est présentée figure 5.35

L'image *a* présentée est une image AFM d'une zone démouillée d'un échantillon. On observe bien des petites particules déposées sur le substrat démontrant la non continuité du dépôt.

Les 2 images *b* et *c* présentent une zone de dépôt continu. L'image *b* permet d'observer sur la partie haute de l'image des petits cristaux dont une grande partie semblent pousser selon le même axe. L'image *c* est prise à un zoom plus important de la même zone de dépôt continu. On peut constater la bonne densité du dépôt sur cette zone. La taille des grains est très homogène autour d'une dizaine de nanomètre.

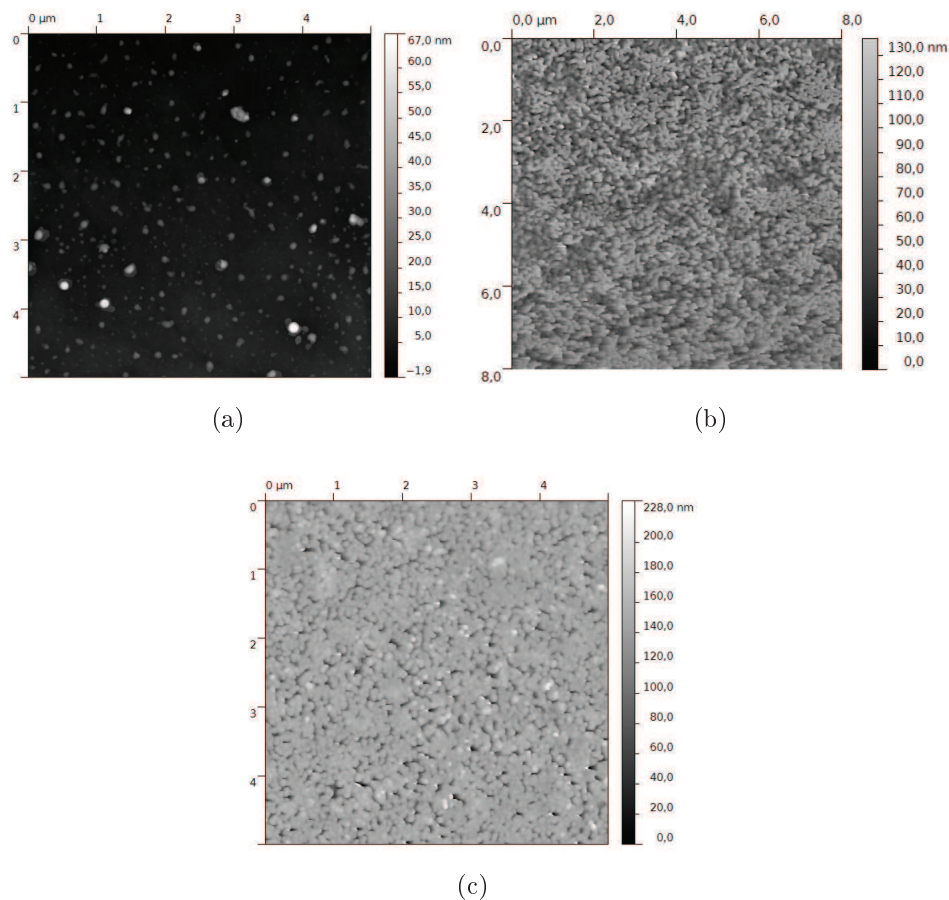


FIGURE 5.35 – Images AFM d’une zone de dépôt de langasite sur spinelle (111). (a) Mesures 8 x 8 μm en topographie d’une zone démouillée. (b) Mesures 8 x 8 μm en topographie d’une zone de dépôt non démouillée. (c) Mesure 5 x 5 μm en phase d’une zone non démouillée.

5.5.2 Caractéristiques cristallographiques

La figure 5.36 présente le diagramme de diffraction des rayons X en mode θ - 2θ d’un dépôt d’une couche de langasite sur spinelle (111). Le tableau 5.8 propose une indexation possible des pics observés sur le diffractogramme. On peut observer les pics correspondant à la diffraction des plans (111), (222) et (333) de la langasite. Les pics a ($d=3,729 \text{ \AA}$) et b ($d=1.864 \text{ \AA}$) correspondent aux pics d’ordre 1 et 2 d’un plan de diffraction. Leurs formes et leurs intensités suggèrent que ces pics proviennent du substrat. Un dernier pic noté, de faible intensité, correspond à la couche déposée et est identifiée comme le pic (002) de la langasite. C’est le seul pic détecté correspondant à la langasite. La croissance de la langasite sur spinelle (111) semble donc texturée selon (002).

Une analyse de diffraction des rayons X en mode θ - 2θ seule, ne permet pas de caractériser complètement une couche mince texturée. En effet en scan θ - 2θ seuls les plans parallèles au substrat conduisent à une diffraction, dans notre cas les plans $\langle 002 \rangle$. Afin

de savoir si nous sommes en présence d'une épitaxie ou d'une texture fibrée, des analyses de diffraction des rayons X sur un goniomètre 4 cercles en φ scan et en mesure de figures de pôles ont été menées. En φ scan ou avec une mesure de figure de pôles, il est possible de faire diffracter des plans non parallèles au substrat. Une texture fibrée correspond à une configuration où chaque cristallite composant le film présente le même plan cristallin parallèle au substrat et où les autres plans cristallins sont orientés de façon aléatoire autour de la direction perpendiculaire au plan parallèle au substrat. On parlera alors de cette direction comme étant celle de l'axe de la fibre. On peut dire alors que les cristallites pivotent les unes par rapport aux autres autour de l'axe de fibre. Dans le cas d'un film épitaxié, toutes les cristallites composant le film présentent exactement la même orientation cristalline imposée par le substrat. Dans ce cas, deux directions perpendiculaires dans le plan de croissance seront parallèles à deux directions perpendiculaires du substrat. Dans le cas d'une texture de fibre, on s'attend à observer une intensité délocalisée autour d'un anneau par la diffraction d'un plan donné, alors que pour une épitaxie l'intensité diffractée sera mesurée dans des directions localisées dans l'espace et corrélées à la symétrie du cristal (tache de diffraction).

Une étude par φ scan est réalisée pour caractériser à quel type de texture correspondent nos échantillons. La figure 5.37 présente un φ scan sur la position attendue du pic (111) de la langasite correspondant au pic le plus intense de ce cristal. Nous avons donc travaillé à $\chi=50,19^\circ$ et $2\theta=27,98^\circ$. Le résultat montre un tracé constant à une valeur constante d'environ 3 coups. Quelque soit l'angle φ , il existe une cristallite de langasite dont le plan (111) diffracte. L'échantillon présente donc une texture de type fibrée.

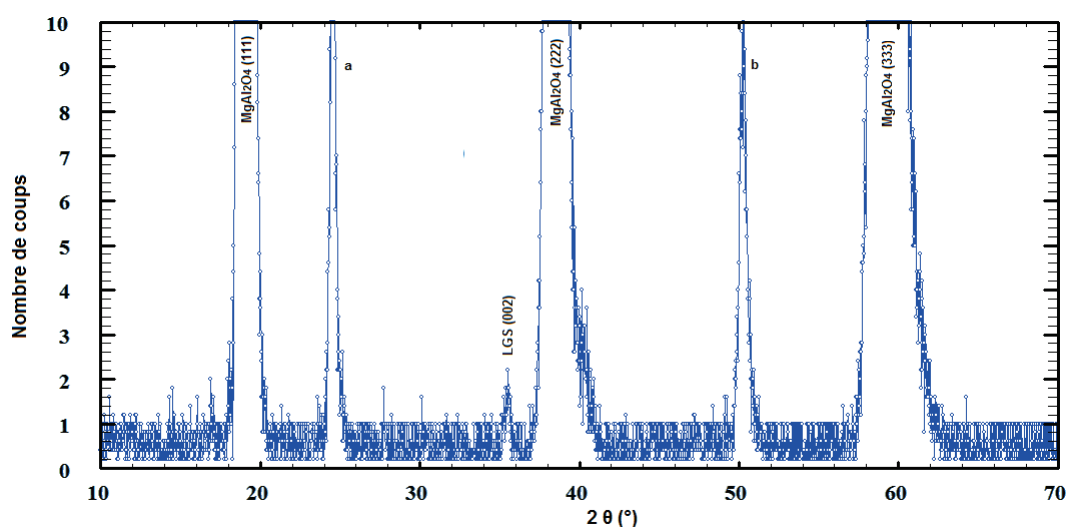
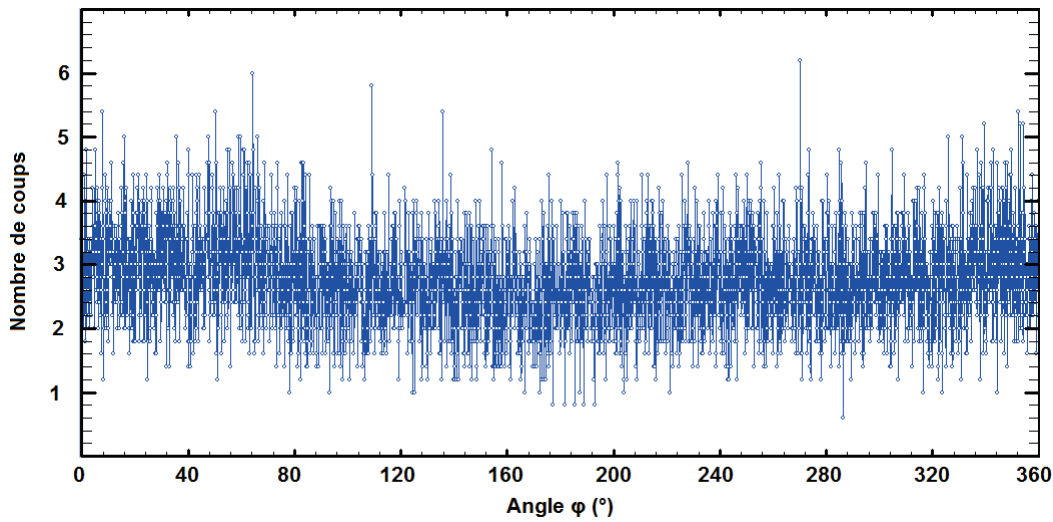


FIGURE 5.36 – Diagramme DRX (λ $CuK\alpha_1$) sur un dépôt de langasite sur spinelle

Tableau 5.8 – Indexation des pics observés sur le diagramme présenté en figure 5.36

pic	angle
Spinelle (111)	18,88
a	24,40
LGS (002)	35,34
Spinelle (222)	38,42
b	50,24
Spinelle (333)	59,26

FIGURE 5.37 – Diagramme DRX (λ CuK α 1) en φ scan à $\chi=50,19^\circ$ et $2\theta=27,98^\circ$ correspondant au plan (111) de la langasite dans le cas d'une couche texturée selon (001)

5.5.3 Conclusion et Perspectives

Les films de langasite déposés sur MgAl₂O₄ (111) présentent une texture fibrée. L'état de surface de nos échantillons ne permet pas encore la réalisation de tests piézoélectriques. Des traitements de surface doivent être mis en œuvre sur les substrats de spinelle pour favoriser leur mouillabilité vis à vis de la solution précurseur de la langasite. Nous devons également nous assurer de la stabilité des couches de langasite.

Conclusion

Les recherches de mise au point et de mise en forme de matériaux piézoélectriques sans plomb sont actuellement motivées par le vote d'une directive européenne, RoSH. Cette directive contraint l'usage de plusieurs composés dangereux pour l'environnement dont le plomb. Or, parmi les matériaux piézoélectriques, les céramiques à base de PZT sont les plus répandues. Le développement de nouveaux matériaux piézoélectriques sans plomb est donc un enjeu important pour l'industrie piézoélectrique. Dans ce cadre, nous avons choisi de travailler sur la mise au point de couches minces de langasite sur substrat souple bitexturé de $\text{Ni}_{95}\text{W}_5/\text{LZO}$. La technique de dépôt sélectionnée est une méthode par chimie douce. Pour répondre à l'objectif fixé, le travail de cette thèse s'est divisé en 2 parties. Dans un premier temps nous avons cherché à mettre au point une synthèse de la langasite par chimie douce. Ensuite nous avons travaillé sur les dépôts par voie chimique de langasite sur substrat de $\text{Ni}_{95}\text{W}_5/\text{LZO}$, puis sur d'autres substrats tels que Si (100), MgO (100), MgO (111) et MgAl_2O_4 (111).

Pour la mise au point d'une synthèse de la langasite nous avons travaillé avec différents types de précurseurs, les chlorures, les nitrates et les acétylacétonates, différents complexants et plusieurs solvants. Parmi l'ensemble des synthèses réalisées, nous avons présenté particulièrement 3 types de synthèses conduisant à des résultats intéressants.

Les synthèses à base de précurseurs chlorures visaient la reproduction d'une synthèse décrite dans la littérature [100]. Dans ce cas nous avons observé la cristallisation d'une phase de LaOCl suivie d'une succession de cristallisations de phases tel que La_2O_3 , $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, $\text{La}_5\text{Ga}(\text{SiO}_4)_2\text{O}_3$, et LaGaO_3 avant d'observer l'apparition de la phase langasite à 1200°C . Les synthèses à base de précurseurs chlorures que nous avons réalisées n'ont pas permis la formation de langasite pure.

Nous avons travaillé à partir de précurseurs nitrates via le même procédé que celui mis en œuvre pour les synthèses à base de précurseurs chlorures. L'utilisation de précurseurs nitrates a conduit à la formation de poudres de langasite pure. Un suivi de la synthèse au cours du traitement thermique a permis d'observer la cristallisation de la langasite à 820°C . Nous avons identifié la présence de composés nitrates et carbonates dans la poudre à haute température conduisant après leur décomposition à la cristallisation de la langasite. Une étude sous différentes atmosphères a permis de contrôler la possibilité de

cristalliser la langasite sous atmosphère inerte, mais pas sous atmosphère réductrice. La bonne stabilité de la solution a permis l'utilisation de cette synthèse pour les dépôts de films minces de langasite.

Des synthèses à base de précurseurs acétylacétonate dans un solvant composé pour moitié du volume de l'éthanol et pour l'autre moitié du PEG ont conduit à la formation d'une phase pure de langasite dès 750°C. Un suivi de la poudre au cours du traitement thermique montre la présence de précurseurs de type carbonate dans la poudre recuite entre 500°C et 700°C. La dégradation des carbonates conduit à la cristallisation de la langasite. Néanmoins, nous ne retenons pas cette synthèse pour nos dépôts de couches minces à cause d'un problème de stabilité de la solution.

Nous avons observé l'influence du choix des précurseurs pour la synthèse de la langasite par chimie douce. Parmi nos essais, deux synthèses conduisent à la formation de poudre langasite après traitement thermique : une synthèse à base de précurseurs nitrates et une autre à base de précurseurs acétylacétonates. L'utilisation de précurseurs moléculaires abaisse la température de cristallisation de la langasite comparé à la synthèse par voie solide qui nécessite la fusion des oxydes. La solution formée à base de précurseurs nitrates est retenue pour la réalisation de dépôts, c'est la seule solution stable et homogène.

Après avoir mis au point une solution conduisant à la formation de la langasite pure nous avons débuté l'élaboration des couches minces de langasite. Nous avons commencé par l'étude des dépôts sur substrat de NiW/LZO. Chaque essai de dépôt a conduit à l'oxydation du substrat. Nous avons conclu que l'acidité de la solution à base de nitrate ($\text{pH}=2,5 - 3$) et la porosité de la couche de LZO entraînent l'oxydation du substrat. Une amélioration de la qualité de la couche tampon de LZO devrait permettre de mieux préserver le substrat métallique de l'oxydation pendant le dépôt.

Après les premiers essais sur substrat NiW/LZO nous avons cherché un système plus simple à étudier. Notre choix s'est porté sur le Si (100). Le mismatch de 1% entre les paramètres de maille du LZO du silicium permet d'espérer que les dépôts de langasite sur Si (100) s'effectueront de façon assez similaire à des dépôts sur substrat $\text{Ni}_{95}\text{W}_5/\text{LZO}$. Cette étude nous a permis de mettre au point notre protocole de dépôt et de traitement thermique. Le traitement thermique sélectionné est composé d'une première rampe à 0,5°C/min jusqu'à 600°C suivie d'un palier de 1 heure permettant de décomposer la majeure partie de la partie organique du film. Une seconde rampe à 10°C/min suivie d'un plateau de 2 heures permet la cristallisation de la langasite en évitant au maximum la formation de phases secondaires telles que La_2O_3 ou LaGaO_3 . Ce traitement thermique est optimisé pour favoriser l'obtention de surface les plus lisses possibles. L'étude cristallographique de nos échantillons a démontré le caractère polycristallin des films de langasite sur substrat de silicium avec les plans (110) et (201) les plus favorisés. Cette étude modèle par rapport au dépôt sur $\text{Ni}_{95}\text{W}_5/\text{LZO}$ ne permet pas d'envisager une texturation de

langasite sur ce type de substrat.

En parallèle des travaux sur le substrat Si (100), nous avons travaillé avec le substrat MgO (100). Ainsi, la mise au point du protocole de dépôt et de traitement thermique a été menée par des essais sur ces deux substrats. Une étude cristalline par DRX des dépôts de langasite sur MgO (100) a montré une orientation préférentielle des plans (110) et (101). L'aspect polycristallin des films est montrée à nouveau sur une observation par MET et par diffraction des électrons. Nous avons constaté un problème de stabilité de nos films dans le temps avec l'amorphisation du film puis formation d'une nouvelle phase cristalline de type apatite $\text{La}_{5-x}\text{Ga}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_z$. Recouvrir le film d'une couche métallique pourrait permettre de protéger la langasite et aussi de former une électrode à la surface utile pour des applications piézoélectriques. C'est le cas des couches supraconductrices d'YBaCuO protégées par une couche d'argent [118].

Face à la difficulté d'obtenir une texture pour les dépôts de langasite sur substrat cubique orienté (100) nous avons cherché des substrats plus favorables à la croissance de la langasite. Le choix des substrats de MgO (111) et de MgAl_2O_4 (111) permettent d'envisager une croissance épitaxiale de la langasite de symétrie trigonale suivant l'axe ternaire du système cubique.

L'utilisation des substrats MgO (111) a conduit à l'obtention de films polycristallins. La présence d'un axe d'ordre 3 sur le substrat MgO(111) n'entraîne pas la texturation de la langasite. À nouveau la dégradation du film de langasite a été observée.

L'étude des dépôts de langasite sur spinelle MgAl_2O_4 (111) est encore en cours. La caractérisation cristalline montre la présence d'une texture fibrée avec une orientation cristalline préférentielle selon les plans (001) de la langasite. Mais l'état de surface de nos échantillons ne permet pas la réalisation de tests piézoélectriques. Des traitements de surface doivent être mis en œuvre sur les substrats de spinelle pour favoriser leur mouillabilités vis à vis de la solution précurseur de la langasite. Nous devons également nous assurer de la stabilité des couches de langasite. Ce travail se termine avec des travaux en cours d'avancement. L'identification du plan d'orientation préférentiel de croissance de la langasite sur MgO (100) doit être réalisée avec un nouveau goniomètre 4 cercles. Le problème de mouillabilité de dépôt sur MgAl_2O_4 doit être réglé. Un traitement chimique par mélange piranha identique à celui appliqué pour les substrats silicium pourrait résoudre ce problème. D'autres essais de dépôts peuvent également être réalisés sur de nouveaux substrats. Bien que les paramètres de maille soient assez éloignés de ceux de la langasite, des dépôts sur un substrat avec un axe d'ordre 3 tel que le Si (111) ou un substrat présentant un axe d'ordre 6 tel que le Saphir (100) doivent être menés. La dégradation des films est un problème pour leur utilisation. La solution de dépôt d'une couche métallique protectrice sur les films pourrait jouer le rôle de barrière à l'humidité de l'air qui semble à l'origine de la dégradation.

Annexe A

Techniques instrumentales

A.1 Analyses thermiques

Une analyse thermique consiste à mesurer les évolutions d'une propriété physique d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une variation programmée (généralement linéaire) de température avec le temps et dans une atmosphère contrôlée. Il existe aussi des mesures en fonction du temps à température constante ou non. De nombreux domaines de l'analyse sont ainsi couverts. Nous présenterons dans cette partie uniquement les techniques que nous avons utilisées pour notre recherche soit l'analyse thermo gravimétrique et l'analyse thermique différentielle ainsi que la spectrométrie de masse.

A.1.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (thermogravimétrie ou TG en abrégé) est une technique expérimentale d'étude macroscopique de la matière. Une définition a été proposée par l'ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry) et peut se traduire par la phrase suivante : l'analyse thermogravimétrique est une mesure de la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à un régime de température et qui permet de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps et en atmosphère contrôlée [119].

Au laboratoire les échantillons sont placés dans un creuset en alumine. La masse généralement utilisée pour nos mesures est d'environ 20mg. Le résultat obtenu donne la masse de départ et la perte de masse au cours du traitement. La thermo balance que nous utilisons au laboratoire est couplée avec un appareil d'analyse thermique différentielle.

A.1.2 Analyse thermique différentielle (ATD)

Une mesure thermique différentielle mesure la différence de température entre un échantillon à analyser et une référence inerte, c'est à dire sans effet thermique dans la

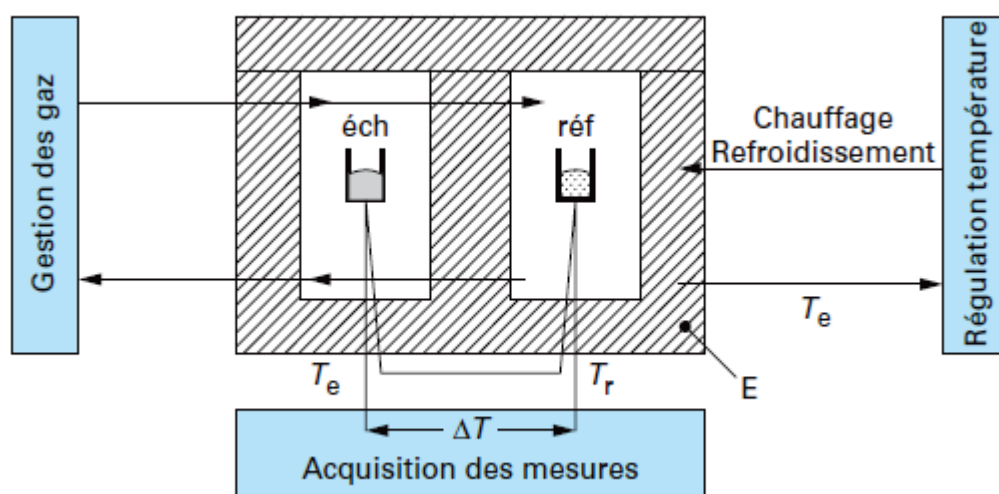


FIGURE A.1 – Schéma de principe d'un analyseur thermique différentiel.

gamme de température de la mesure. L'ATD mesure la chaleur libérée ou absorbée par la matière au cours de l'analyse [120].

Schématiquement un analyseur différentiel est composé de plusieurs éléments (figure A.1). La tête de mesure est constituée d'une enceinte E dans laquelle la température T_e , la plus homogène possible, peut varier de façon programmée (croissante, décroissante, constante). Un creuset (fermé ou non) contient l'échantillon à étudier. Dans les mesures différentielles, un second creuset contient un corps de référence à la température T_r , inerte thermiquement dans le domaine de température étudiée. Pour nos mesures le corps inerte utilisé est de l'alumine, c'est la même matière que les creusets que nous utilisons. Enfin, un dispositif (thermocouple, résistance de platine...) permet d'enregistrer les températures T_e et T_r (ou leur différence) en fonction du temps ou de la température du four. L'ensemble du montage doit être parfaitement symétrique pour que l'échantillon et la référence reçoivent la même quantité d'énergie thermique [121].

Au laboratoire l'appareil que nous utilisons combine à la fois un appareil d'ATD et d'ATG. C'est un analyseur de marque Setaram et de modèle TAG 16. Le montage présent au laboratoire permet le travail sous air et sous atmosphère inerte.

A.1.3 Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique analytique qui permet d'identifier et de doser des produits ou des éléments chimiques. Elle permet de mesurer la masse moléculaire de l'échantillon et de donner des informations sur la composition et la structure de l'échantillon. Au laboratoire le spectromètre de masse est connecté à la sortie de l'appareil d'ATD-TG et permet d'analyser les gaz formés et évacués au cours de la mesure d'analyse

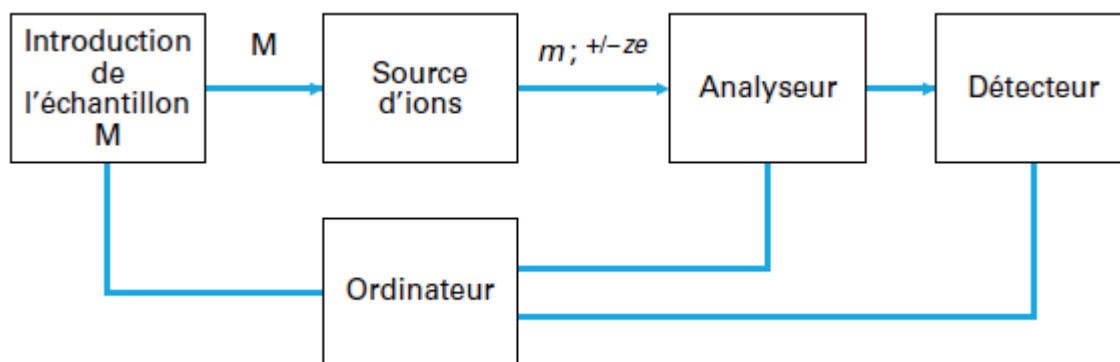


FIGURE A.2 – Schéma représentatif des organes composant d'un spectromètre de masse [122]

thermique. Le spectromètre est de marque Hiden, le modèle est QGA 200 uma.

Un spectromètre de masse est composé de 5 éléments : un système d'introduction de l'échantillon, une source d'ions, un analyseur et un ensemble de détection d'ions le tout commandé par ordinateur (schéma du principe figure A.2).

Le système d'injection de l'échantillon permet de faire entrer la substance M à analyser dans le spectromètre de masse. Le fonctionnement de l'injecteur dépend de la nature de l'échantillon (gaz, liquide, solide) et de la méthode d'ionisation choisie.

La ionisation de l'échantillon se fait par une source d'ions qui permet de fragmenter et ioniser l'échantillon. Les ions obtenus sont à l'état gazeux. Il existe actuellement de nombreuses méthodes d'ionisation, par exemple la thermo ionisation, l'ionisation chimique ou encore la photo ionisation. Chacune est adaptée à la nature de l'échantillon et au type d'analyse à effectuer. La source d'ions conduit les fragments moléculaires ionisés vers la partie analyseur de l'instrument.

L'analyseur a pour but de séparer les ions en fonction de leur rapport masse/charge ($\frac{m}{z}$) ; ce tri est réalisé par l'application d'un champ magnétique et/ou électrique. Les ions les plus légers (m_1) seront les plus déviés et percuteront le détecteur plus tôt. Au contraire un ion lourd (m_2) verra sa trajectoire légèrement déviée et atteindra le détecteur plus loin. Un schéma illustre cette étape en figure A.3.

Le détecteur recueille les ions séparés par l'analyseur et produit un courant électrique proportionnel au nombre d'ions reçus. Il est constitué d'un collecteur et d'un ensemble électronique de mesure et d'amplification du signal.

Cet ensemble d'éléments est complété par un micro-ordinateur qui assure le traitement des données.

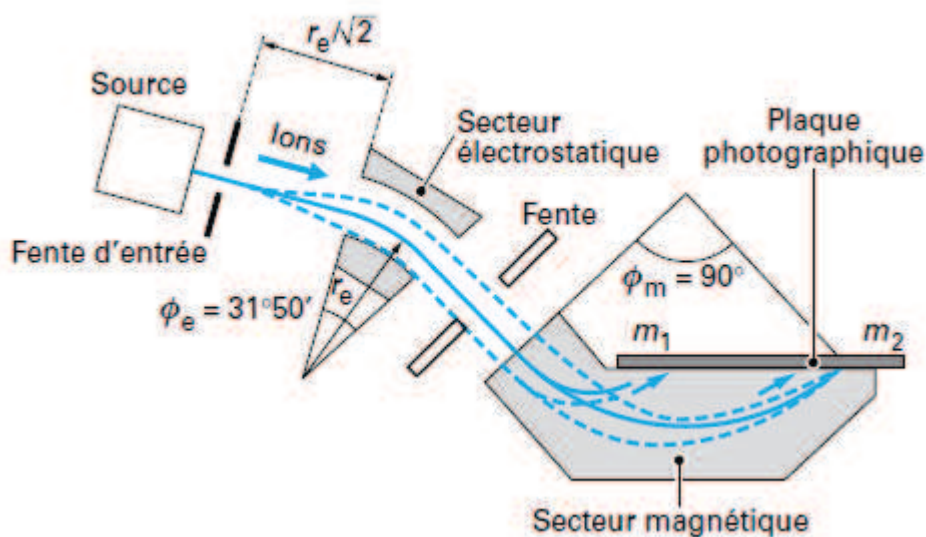


FIGURE A.3 – Schéma représentant la déviation des ions en fonction de leur rapport $\frac{m}{z}$ dans le cas Spectromètre de masse à double focalisation Mattauch-Herzog [122]

A.2 Spectroscopie infra-rouge

La spectroscopie infra-rouge est l'une des techniques spectroscopiques d'absorption non destructives les plus utilisées. Cette technique de caractérisation permet d'obtenir des informations sur les modes vibratoires des molécules. Cette méthode d'analyse permet d'identifier des fonctions chimiques particulières. Les spectres des poudres étudiés représentent soit leur absorbance, soit leur transmittance Tr , en fonction du nombre d'onde dans un domaine de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . La transmittance de chaque échantillon est définie comme étant le rapport entre l'intensité du rayonnement infra-rouge ayant traversé l'échantillon et l'intensité du rayonnement de référence, ainsi : $Tr = \frac{I}{I_0}$

La technique de l'A.T.R (Attenuated Total Reflection) a été utilisée pour les enregistrements des spectres infra-rouges (figure A.4). Il s'agit d'une méthode directe : l'échantillon à l'état solide est placé à la surface du cristal de diamant de la cellule sans aucun dispositif supplémentaire. Cette technique permet d'analyser la poudre sans réaliser des pastilles de KBr et d'observer uniquement les différentes bandes d'absorption du produit à étudier. Il convient de faire un enregistrement du background (détection d'eau et autres gaz résiduels) qui est soustrait automatiquement au spectre infrarouge de l'échantillon.

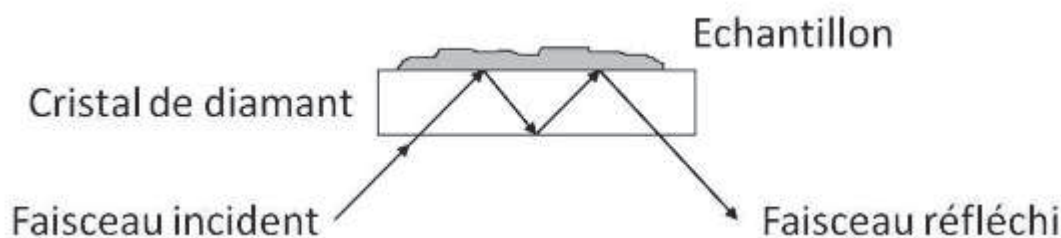


FIGURE A.4 – Schéma de principe de l'ATR (Attenuated Total Reflection)

A.3 Analyse de diffraction des rayons X

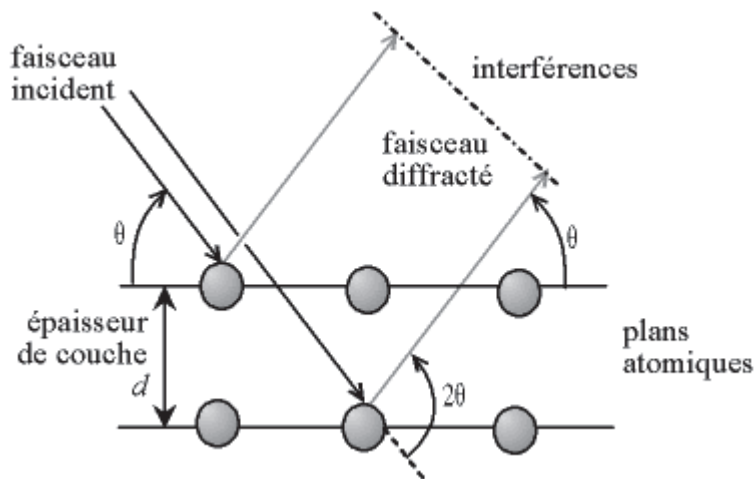
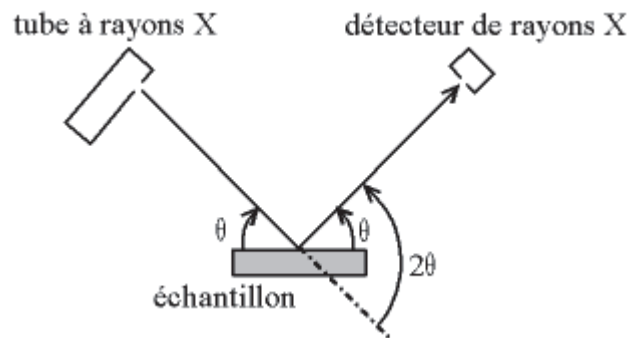
L'analyse par diffraction des rayons X est une technique d'analyse de la matière cristallisée. Cette méthode utilise un faisceau de rayons X qui rencontre le cristal provoquant la dispersion du faisceau lumineux dans des directions spécifiques. Par la mesure des angles et de l'intensité des rayons réfractés, il est possible d'obtenir une image tridimensionnelle de la densité électronique dans le cristal.

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Ångströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction des rayons X. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg : $n\lambda = 2d\sin\theta$, avec d = distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques, θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur), n = ordre de réflexion (nombre entier) et λ = longueur d'onde des rayons X.

A.3.1 La diffraction sur poudre

Une poudre est formée d'un grand nombre de cristallites orientées aléatoirement les unes par rapport aux autres. Chaque cristallite est une entité monocristalline. Une mesure de diffraction des rayons X en suivi θ - 2θ (figure A.6) permet de récolter les raies de diffraction à toutes les distances réticulaires. En θ - 2θ on ne scanne que dans la direction du vecteur \vec{Q} correspondant à la direction perpendiculaire à l'échantillon. La diffraction des rayons X sur poudre permet d'identifier des phases cristallines.

Le laboratoire est équipé de deux diffractomètres à géométrie θ - 2θ : le Siemens D5000 fonctionnant en mode transmission avec un générateur Inel XRG-3000 à la longueur d'onde

FIGURE A.5 – Loi de Bragg : $n\lambda = 2d\sin\theta$ [123]FIGURE A.6 – Mesure de diffraction en suivi θ - 2θ [123]

du cuivre $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ($K\alpha_1$) avec un détecteur linéaire et le Siemens D5000 fonctionnant en mode réflexion avec un générateur Siemens K760 à la longueur d'onde du cobalt $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$ avec un détecteur à scintillation. L'identification des phases a été réalisée à partir d'une base de donnée : la PDF3 puis la PDF4+.

A.3.2 Diffraction des rayons X pour une couche mince

Dans le cas d'une couche mince cristalline l'organisation des cristallites en surface ne permet pas d'avoir une statistique de comptage équivalent à une poudre. Dans le cas d'une couche texturée, toutes les cristallites sont orientées dans la même direction. Un simple scan θ - 2θ permet de sonder uniquement les plans de l'échantillon parallèles au substrat et ne permet pas de caractériser une couche mince texturée totalement. A partir d'un diffractographe 4 cercles il est possible de sonder les autres directions. Un plan hkl diffracte à un angle 2θ et un angle χ unique. Différents types de mesures peuvent être réalisées.

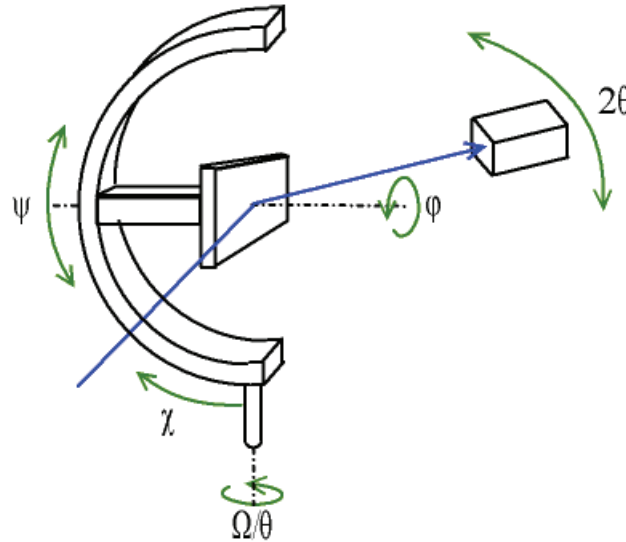


FIGURE A.7 – Montage de diffraction 4 cercles (page wikipedia : diffractomètre)

Un φ scan permet de sonder un échantillon pour rechercher un plan hkl. θ , 2θ et χ sont fixés, le scan se fait en faisant varier l'angle φ pendant le scan.

Une figure de pôle permet de sonder une famille de plan hkl. θ , 2θ sont fixés, le scan est réalisé par un φ scan à tous les χ .

A.4 Étude de l'état de surface

A.4.1 Profilométrie optique

La profilométrie optique (microscopie confocale/interférométrie) est basée sur une méthode à interférométrie sans contact sur une surface. Elle permet d'observer la topographie de cette surface sur des gammes de mesures allant de quelques nm^2 à quelques mm^2 , avec une résolution latérale optique. Une analyse classique donne des images en 2D et en 3D d'une surface, de nombreuses statistiques de rugosité et les dimensions des éléments.

L'interférométrie est basée sur la séparation d'un faisceau lumineux en deux parties, l'une amenée sur la surface de l'échantillon et l'autre sur un miroir de référence. Lorsque l'échantillon se trouve à distance focale la recombinaison des faisceaux réfléchis donne une figure de franges d'interférences. Un schéma de principe est présenté en figure A.8.

Quand la figure d'interférence se trouve au point focal, 2 modes de mesure peuvent s'effectuer.

- En PSI (Phase Shift Interferometry), quelques déplacements verticaux correspondant à des déphasages connus sont appliqués ; ils permettent de reconstruire la surface (surfaces lisses, échantillons peu rugueux avec des marches $< 50 \text{ nm}$).
- En VSI (Vertical Scanning Interferometry), un balayage vertical est effectué et l'en-

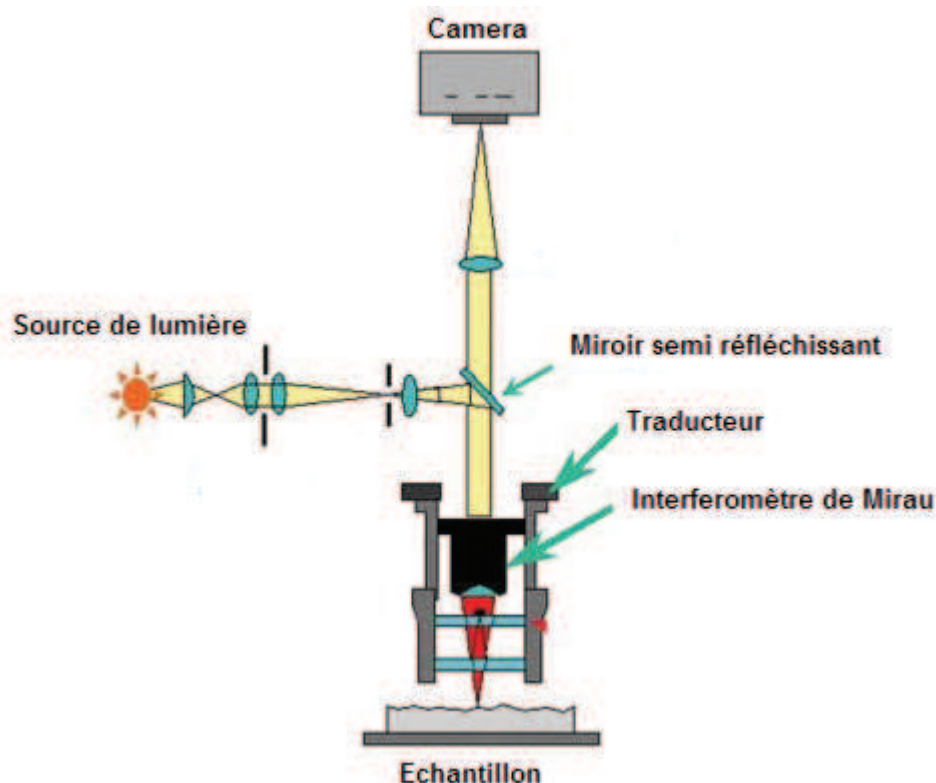


FIGURE A.8 – Schéma de fonctionnement d'un profilomètre optique à balayage

veloppe des franges est observée pour trouver le maximum de corrélation entre les ondes ou point de focalisation (échantillons de rugosité allant de 50 nm à 1 μm , hauteurs de marches supérieures à 120 nm).

A.4.2 Microscopie à force atomique

Le microscope à force atomique (AFM pour atomic force microscope) est un type de microscope à sonde locale permettant de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon.

La technique AFM exploite l'interaction (attraction/répulsion) entre l'extrémité d'une pointe et les atomes en surface d'un échantillon. Elle permet d'analyser des zones allant de quelques nanomètres à quelques microns de côté et de mesurer des forces de l'ordre du nanonewton. Le microscope à force atomique permet donc de balayer la surface d'un échantillon grâce à une pointe très fine, positionnée à l'extrémité libre d'un micro-levier flexible, pouvant se déplacer dans toutes les directions de l'espace, grâce à un tube piézo-électrique. L'analyse des flexions du micro-levier permet de déterminer l'exact parcours de la pointe, ainsi que la mesure des forces d'interactions intervenant entre elle et l'échantillon. Capable de définir la topographie de surface, l'AFM est dans ce cas assimilable à un profilomètre.

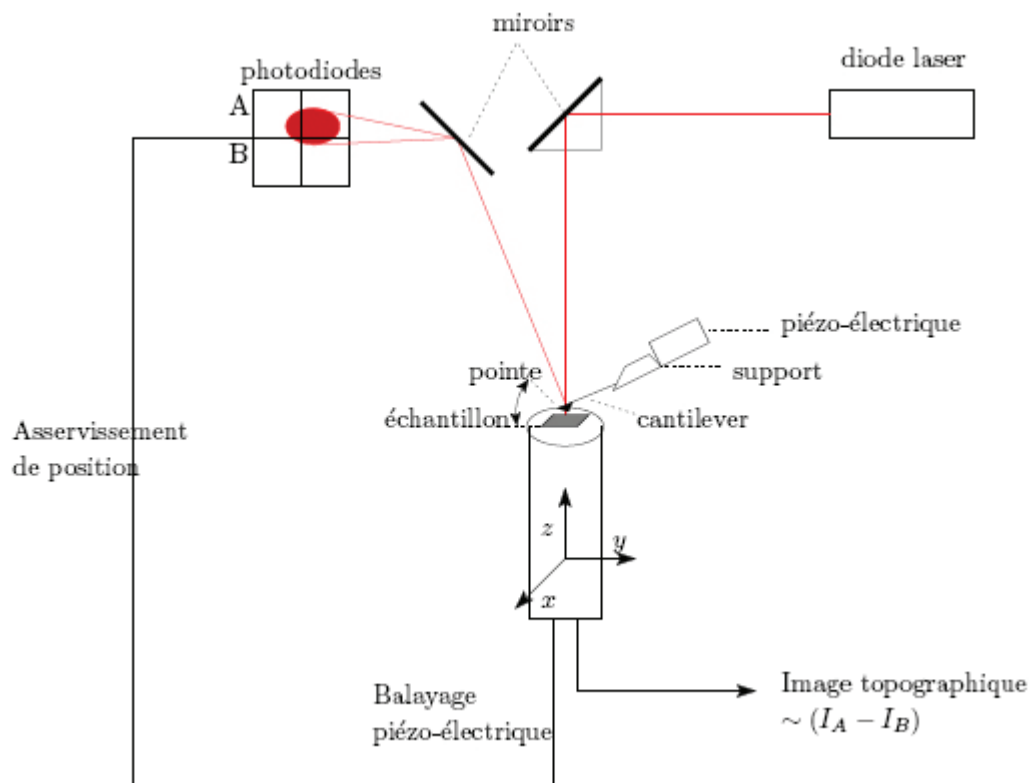


FIGURE A.9 – Schéma de fonctionnement de l'AFM [124]

La microscopie à force atomique se décline sous trois modes principaux qui sont le mode contact, le mode contact intermittent (appelé aussi mode Tapping) ou encore le mode non contact (appelé aussi modulation de fréquence).

Le mode contact se base sur les forces répulsives : la pointe appuie sur la surface, elle est donc repoussée du fait du principe de Pauli, et le levier est dévié. La rétroaction s'effectue sur la mesure de la direction de la déviation.

Le mode Tapping, de loin le plus utilisé, consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz), avec une certaine amplitude. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude décroît (parce que la fréquence de résonance change). La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier.

Le mode modulation de fréquence a été initialement utilisé avec en moyenne des forces attractives, avec des exemples de résolution atomique. Plus délicat à gérer, il permet contrairement au mode modulation d'amplitude de séparer directement l'effet des forces conservatives et dissipatives. Il est essentiellement utilisé sous vide. La rétroaction s'effectue sur la déviation de la fréquence de résonance.

A.5 Microscopies

A.5.1 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique permettant l'obtention d'images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Cette technique est basée sur le principe des interactions électrons-matière.

En pénétrant dans l'échantillon, le faisceau d'électrons forme une poire d'interaction correspondant à un volume d'interaction (figure A.10). Le volume de cette poire dépend du numéro atomique (Z) moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires. La figure A.11 illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Dans le cas où le flux d'électrons incident est trop important et que les électrons émis ne sont pas évacués, il se produit un phénomène de charge induisant des déplacements et un blanchissement de l'image. Pour éviter ces problèmes, les échantillons isolants sont recouverts d'un dépôt de quelques nm de métal conducteur (Au ou C par exemple).

Dans un microscope électronique à balayage, l'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaires sur la surface de l'échantillon. L'image est construite en utilisant le signal généré par les différents détecteurs pour moduler la brillance d'un tube cathodique.

Le rapport entre le format de l'écran et celui de la zone balayée sur l'échantillon détermine le grandissement.

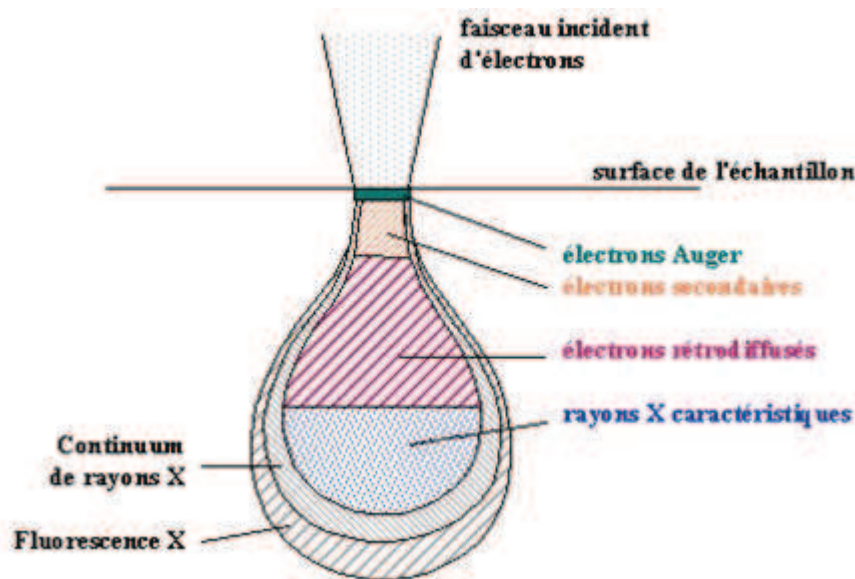


FIGURE A.10 – Poire de diffusion

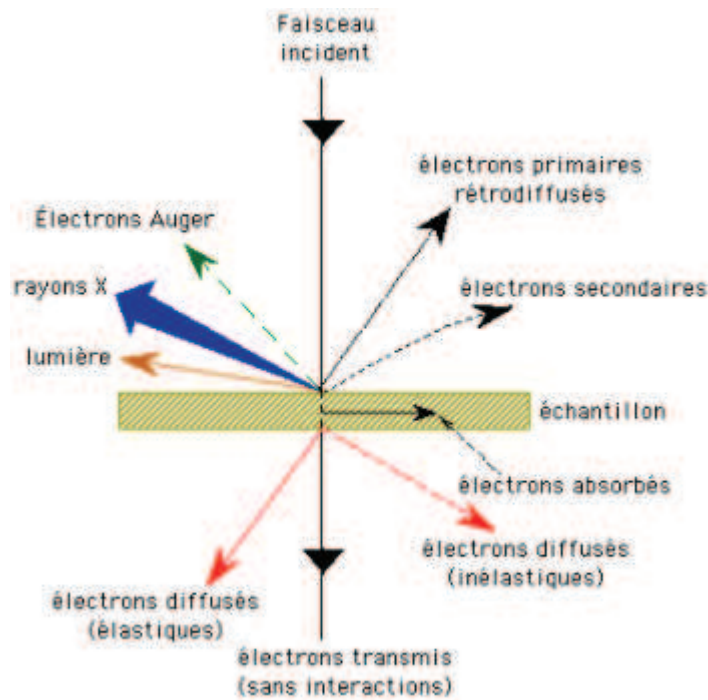


FIGURE A.11 – Radiations émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon

L'ensemble des organes composant un MEB sont présentés dans le schéma en figure A.12.

Le canon sert à produire les électrons primaires. Il est essentiellement constitué de trois lentilles électromagnétiques permettant de focaliser le faisceau primaire en un spot ponctuel. Les meilleures performances sont obtenues lorsqu'on peut focaliser un courant intense dans une tache aussi petite que possible. La majorité des microscopes utilisent une triode thermoélectronique. La cathode est un filament de tungstène en forme de V. Il est chauffé à environ 2700 K et il a une durée de vie de 40 à 120 heures. Le filament est placé dans un cylindre (le wehnelt) au dessus de l'anode reliée à la masse. Le filament est relié à une haute tension (entre 1 KV et 30 KV); le potentiel du wehnelt diffère de celui du filament de quelques centaines de volts. Cela permet de régler l'intensité du faisceau électronique et de ramener les électrons émis sur l'axe optique formant le "cross-over" qui joue le rôle de source virtuelle d'électrons. Les électrons sont ensuite accélérés vers l'anode. Les paramètres importants sont la brillance du faisceau (canon) et les propriétés optiques de la dernière lentille focalisante (objectif). Les bobines de déflexion dans la colonne permettent le balayage de l'échantillon par le faisceau.

Chaque type d'électrons émis possède un détecteur propre. La détection des électrons secondaires s'effectue grâce à un photomultiplicateur conçu par Everhart et Thornley en 1960. Ce détecteur utilise un des meilleurs systèmes d'amplification de courant. Les électrons secondaires sont attirés par le collecteur (+ 300 V) puis accélérés vers le scintillateur

(10 kV) qui absorbe les électrons et émet des photons. Ceux-ci arrivent dans le photomultiplicateur à travers un guide d'ondes. Dans le photomultiplicateur, les photons sont convertis en électrons qui vont très vite se multiplier grâce à une succession de dynodes. Le gain de ce détecteur est de l'ordre de 10^6 .

Le détecteur d'électrons rétro-diffusés est constitué de diodes silicium. Il comporte deux secteurs sensibles de même surface ($A=B$). En mode de composition $A+B$, les images sont obtenues à partir d'un échantillon poli et mettent en évidence les phases qui le constituent. En mode topographie $A-B$, les signaux de la composition s'annulent et on observe uniquement la topographie.

Le détecteur de rayons X est un détecteur en énergie. Il s'agit d'une diode silicium dopé au lithium. Chaque photon qui arrive dans la diode va provoquer en sortie une impulsion de tension proportionnelle à l'énergie de ce photon X. Le spectre X obtenu est un histogramme du nombre des impulsions en fonction de leur hauteur (c'est-à-dire de l'énergie des photons X). Les analyses de type EDS (Energie Dispersive Spectroscopy) ne sont possible que pour les éléments plus lourds que l'oxygène.

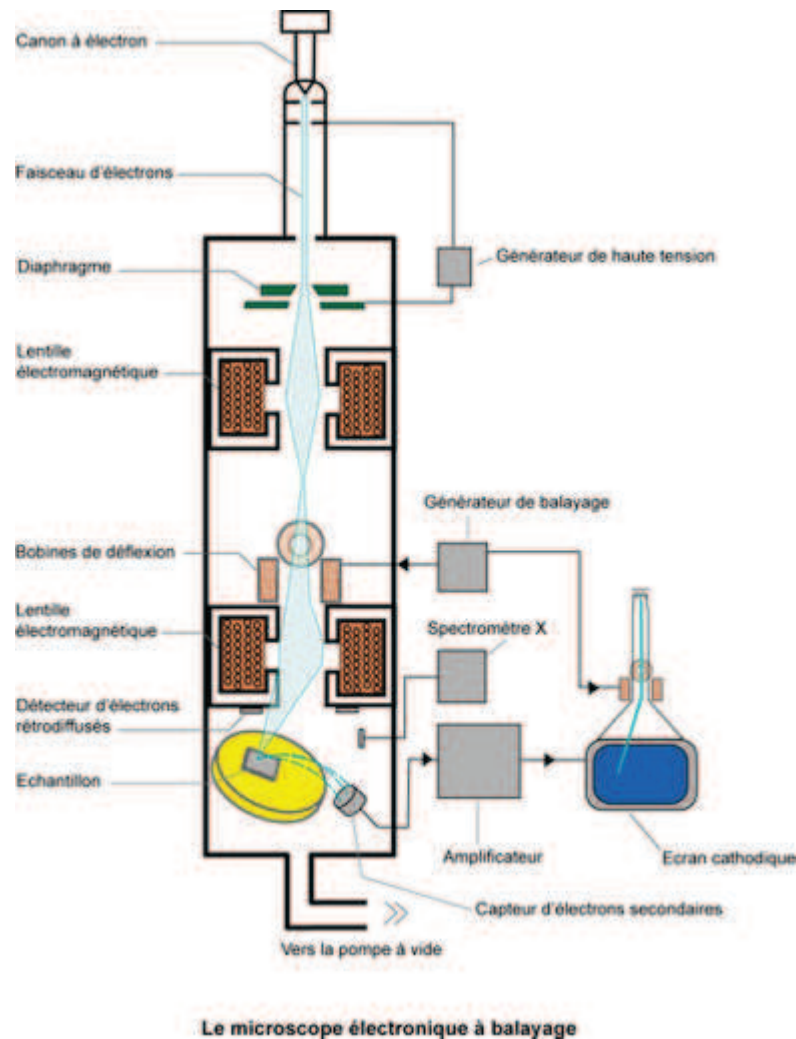


FIGURE A.12 – Schéma de fonctionnement du MEB [125]

A.5.2 Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique en transmission¹ (MET ou TEM en anglais pour Transmission Electron Microscopy) est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon très mince. Le schéma de fonctionnement d'un microscope électronique à transmission est présenté en figure A.13.

Un faisceau d'électrons est extrait d'un filament par chauffage ou effet de champ. Les électrons sont accélérés par une forte tension (de l'ordre de 50.000 à 3.000.000 V) au niveau du canon puis sont focalisés par des champs magnétiques de l'ordre du tesla. La lentille la plus proche de l'échantillon, ou lentille objectif (distance focale de l'ordre du millimètre ou moins) assure le premier grandissement, et définit donc la qualité (essentiellement : la résolution) des images.

Sur le schéma présenté en figure A.13 sont tracés, partant de deux points de l'échantillon, des rayons se propageant selon deux directions différentes. Les rayons convergent

vers le plan focal et s'assemblent en fonction de leur direction de propagation initiale pour former une figure de diffraction. Cette figure est caractéristique des propriétés géométriques du matériau, notamment de sa périodicité.

À partir du plan focal, la propagation des rayons les recombine en fonction de leur origine géométrique au niveau de l'objet, et une image se forme dans un plan dont la position est déterminée par l'optique géométrique, en fonction du grandissement. Ce dernier est généralement fixe pour la lentille objectif (environ $\times 50$), les lentilles inférieures permettant d'imager :

- soit le plan image de la lentille objectif pour le mode image
- soit le plan focal image de la lentille objectif pour le mode diffraction.

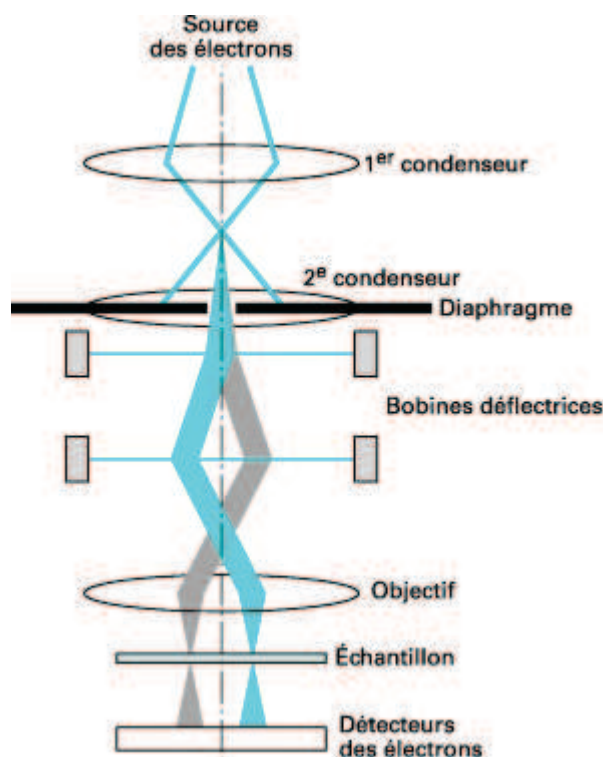


FIGURE A.13 – Schéma de fonctionnement du MET [126]

A.6 Mesure des coefficients piézoélectriques

La méthode de Berlincourt est une méthode de mesure du coefficient piézoélectrique d'un matériau. La méthode est basée sur l'effet piézoélectrique direct. Elle consiste à mesurer la charge accumulée sur les faces d'un échantillon sous l'effet d'une pression mécanique.

L'échantillon à mesurer est placé entre deux pièces métalliques et soumis à une contrainte mécanique cyclique. Un condensateur est connecté en parallèle et se charge grâce au courant produit par l'effet piézoélectrique. Une mesure de la tension aux bornes du conden-

sateur permet de calculer la charge totale et de remonter au coefficient piézoélectrique d_{33} .

La fréquence de la contrainte appliquée varie habituellement entre 10 Hz et 1 kHz. Elle est limitée aux basses fréquences par le système de mesure de la charge électrique et sa stabilité sur le temps de la mesure. Aux hautes fréquences, c'est le système d'application de la force sur l'échantillon, lequel repose sur le principe du haut-parleur, qui limite la fréquence de fonctionnement. De plus, le système de chargement dans son ensemble peut présenter des fréquences de résonance mécanique qui interfèrent avec la mesure. Des anomalies peuvent être également constatées pour des fréquences multiples des 50 Hz du réseau électrique du fait d'une isolation électrique imparfaite de l'appareil de son environnement.

L'échantillon est soumis à une contrainte statique afin de le plaquer contre le support. Les valeurs recommandées par les constructeurs d'appareils commerciaux pour cette force de « préchargement » sont de l'ordre de 10 N, mais il n'existe pas de norme stricte, ni en général de moyen de mesurer précisément cette force avec ces appareils. Elle peut avoir une influence sur le résultat de la mesure, selon le matériau.

Annexe B

Matrices des tenseurs piézoélectriques

Triclinique

Classe 1

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix}$$

Monoclinique

Classe 2

Classe m

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & d_{25} & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix} \quad d_{ij} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & 0 & 0 & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & 0 & 0 & d_{26} \\ 0 & 0 & 0 & d_{34} & d_{35} & 0 \end{pmatrix}$$

Orthorhombique

Classe 222

Classe 2mm

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix} \quad d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Trigonal

Classe 3m

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Classe 32

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Classe 3

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & d_{24} & -d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{24} & -d_{14} & -d_{11} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Tétragonale

Classe 4

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{14} & -d_{14} & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Classe $\bar{4}$

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -d_{15} & d_{14} & 0 \\ d_{31} & -d_{31} & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix}$$

Classe 422

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Classe 4mm

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Classe $\bar{4}2m$

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix}$$

Hexagonale

Classe 6

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{24} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & -d_{14} & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Classe $\bar{6}$

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & 0 & 0 & -d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & 0 & 0 & -d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Classe 622

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Classe 6mm

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Classe $\bar{6}2m$

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Cubique

Classe 23

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} \end{pmatrix}$$

Annexe C

Diagramme expérimentale de poudre
de $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$

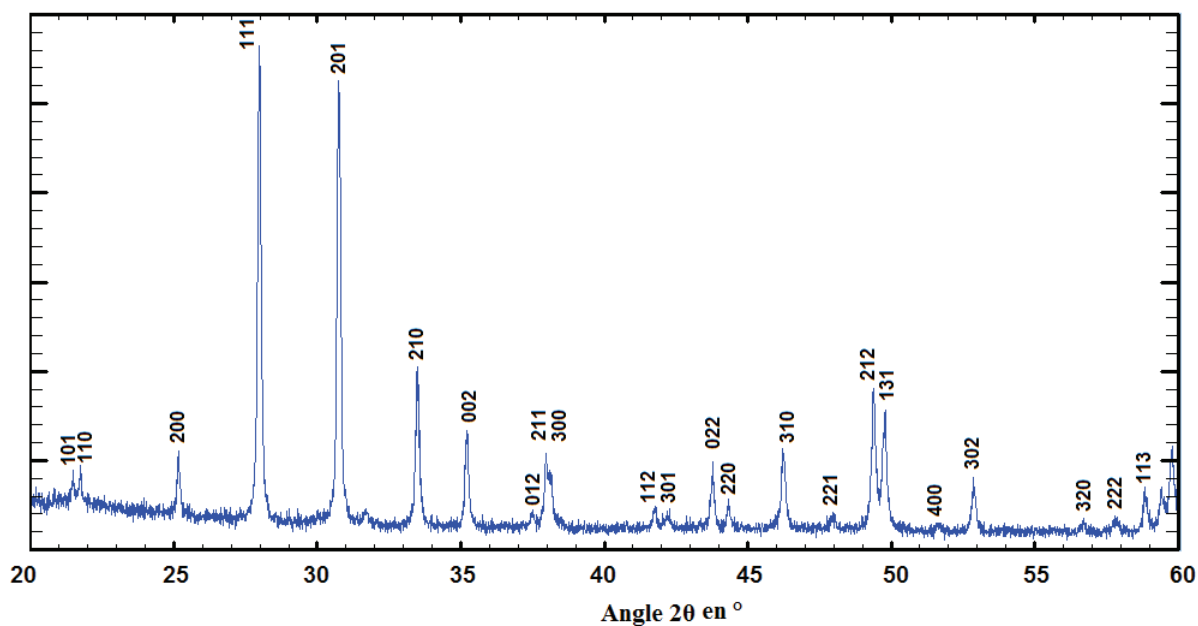


FIGURE C.1 – Diagramme des rayons X de poudre de langasite indexée

Tableau C.1 – Distances réticulaires, angles $2\theta(^{\circ})$ attendu pour une mesure à la longueur d'onde $\text{K}\alpha_1$ du cuivre et intensités relatives d'une poudre de langasite

hkl	d (Å)	$2\theta(^{\circ})$ DRX sur poudre	Intensité mesurée ‰	hkl	d (Å)	$2\theta(^{\circ})$ DRX sur poudre	Intensité mesurée ‰
100	7,07370	12,503	16	310	1,96189	46,237	174
001	5,09500	17,391	77	221	1,89544	47,957	26
101	4,13423	21,476	49	212	1,84432	49,374	318
110	4,08400	21,744	65	131	1,83085	49,762	261
200	3,53685	15,159	129	400	1,76842	51,645	17
111	3,18663	27,977	999	302	1,73044	52,865	98
201	2,90542	30,749	948	003	1,69833	53,945	7
210	2,67361	33,490	331	041	1,67065	54,913	4
002	2,54750	35,201	175	103	1,65140	55,608	8
012	2,39681	37,493	23	320	1,62282	56,675	19
211	2,36754	37,976	143	222	1,59331	57,823	32
300	2,35790	38,136	121	113	1,56815	58,841	81
112	2,16146	41,758	43	312	1,55437	59,415	84
301	2,13986	42,197	27	231	1,54628	59,757	164
022	2,06711	43,758	112	410	1,54361	59,871	109
220	2,04200	44,324	49				

Bibliographie

- [1] Z. M. Yu, P. Odier, S. Morlens, P. Chaudou, M. Bacia, L. Zhou, P. X. Zhang, L. H. Jin, C.S. Li, and P. David. Deposition of $La_2Zr_2O_7$ film by chemical solution deposition. *J Sol-Gel Sci Technol*, 54 :363–370, 2010.
- [2] G.W. Lu, C.X. Li, W.C. Wang, Z.H. Wang, Z.M. Wang, D.R. Yuan, and H.R. Xia. Raman scattering spectra of $La_3Ga_5SiO_{14}$ LGS crystals. *physica status solidi (b)*, 241 :439–446, 2004.
- [3] X.B. Zhu, Y.P. Sun, W.H. Song, J. Yang, and H.W. Gu. Chemical solution deposition of $La_2Zr_2O_7$ and $Y_2Ti_2O_7$ buffer layers on NiW substrates. *Physica C - Superconductivity*, 433 :154–157, 2006.
- [4] A. Becquerel. Sur le développement de l’électricité dans le corps par la pression et la dilation. *Société philomathique de Paris*, pages 166–167, 1820.
- [5] J. Curie and P. Curie. Développement par compression de l’électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées. *Bulletin de la société minéralogique de france*, pages 90–93, 1880.
- [6] G. Lippmann. Principe de la conservation de l’électricité, ou second principe de la théorie des phénomènes électriques. *Journal de physique théorique appliquée*, 10 :381–394, 1881.
- [7] V. Voight. General theory of the piezo and pyroelectric properties of crystals. *abh Gött*, 36 :1–99, 1910.
- [8] J. M. Haussonne. *Céramique pour l’électronique et l’électrotechnique*. Presse polytechnique et universitaires romandes, 2002.
- [9] B. Jaffre and W.R.Cook. *Piezoelectric ceramics*. Academic press, London and New York, 1971.
- [10] B. Nogarede. *Moteurs piézoélectriques*. Techniques de l’Ingénieur, 1996.
- [11] M. Lam. *Formalisme d’octet appliqué à la propagation d’ondes dans des milieux piézoélectriques inhomogènes*. PhD thesis, Université de Tours, 2008.
- [12] J. Zelenka. *Piezoelectric resonators and their applications*. 1986.

- [13] E. Fukuda. Piezoelectricity as a fundamental property of wood. *wood science and technology*, 2 :299–307, 1968.
- [14] T. Yucel, P. Cebe, and D.L. Kaplan. Structural origins of silk piezoelectricity. *Advanced Functional Materials*, 21 :779–785, 2011.
- [15] V.S. Bystrov, I.K. Bdikin, A. Heredia, R.C. Pullar, E.D. Mishina, A.SI Sigov, and A.L. Kholkin. *Piezoelectric nanomaterials for biomedical application, chapter 7*. springer Science, 2012.
- [16] Z.H. Liu, C.T. Pan, L.W. Lin, and H.W. Lai. Piezoelectric properties of PVDF/MWCNT nanofiber using near-field electrospinning. *Sensors and Actuators A : Physical*, 193 :13–24, 2013.
- [17] S. Zhang, R. Xia, L. Lebrun, D. Anderson, and T.R. Shrout. Piezoelectric materials for high power, high temperature applications. *Materials Letters*, 59 :3471–3475, 2005.
- [18] W. Heywang, K. Lubitz, and W. Wersing. *Piezoelectricity*. Springer Series in Materials Science, 2008.
- [19] J. Zhou, J. Xu, H. Wangxiang, and F. Shiji. Bridgman growth of new piezoelectric single crystal $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$. *Materials Science and Engineering : B*, 106 :213–217, 2004.
- [20] J. Bohm, R.B. Heimann, M. Hengst, R. Roewer, and J. Schindler. Czochralski growth and characterization of piezoelectric single crystals with langasite structure : $La_3Ga_5SiO_{14}$ (LGS), $La_3Ga_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$ (LGN), and $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$ (LGT) : Part i. *Journal of Crystal Growth*, 204 :128–136, 1999.
- [21] K. Kima, S. Zhangb, G. Salazara, and X. Jiang. Design, fabrication and characterization of high temperature piezoelectric vibration sensor using ycob crystals. *Sensors and Actuators A*, 178 :40–48, 2012.
- [22] J. Imbaud. *Évaluation des potentialités des matériaux du type langasite pour la réalisation d’oscillateurs ultra-stables. Etude et réalisation préliminaires d’un oscillateur cryogénique*. PhD thesis, Université de Franche Comté, 2008.
- [23] J.R. Vic. *Quartz Crystal Resonators and Oscillators for Frequency Control and Timing Applications - A Tutorial*. 2007.
- [24] N. Prudhomme, V. Flaud, P. Papet, O. Cambona, J. Zaccaro, and A. Ibanez. Design of high frequency $GaPO_4$ BAW resonators by chemical etching. *Sensors and Actuators B*, 131 :270–278, 2008.
- [25] D. Palmier, A. Goiffon, B. Capelle, J. Dètaint, and E. Philippot. Crystal growth and characterizations of quartz-like material : gallium phosphate ($GaPO_4$). *Journal of Crystal Growth*, 166 :347–353, 1996.

- [26] J. Meinschien, F. Falk, R. Hergt, and H. Stäfast. Distinct orientation of aln thin films deposited on sapphire substrates by laser ablation. *Applied Physics A*, 70 :215–218, 2000.
- [27] J. Xu, J.S. Thakur, G. Hu, Q. Wang, Y. Danylyuk, H. Ying, and G.W. Auner. Angular dependence of surface acoustic wave characteristics in aln thin films on a-plane sapphire substrates. *Applied Physics A*, 83 :411–415, 2006.
- [28] K. Tsubouchi and N. Mivoshiba. Zero-temperature-coefficient saw devices on ain epitaxial films. *IEEE Trans. Sonics Ultrason*, SU-32 :634–644, 1985.
- [29] A. Ababneh, M. Alsumady, H. Seidel, T. Manzaneque, J. Hernando-García, J.L. Sánchez-Rojas, A. Bittner, and U. Schmid. c-axis orientation and piezoelectric coefficients of aln thin films sputter-deposited on titanium bottom electrodes. *Applied Surface Science*, 259 :59–65, 2012.
- [30] Y. Huttela, H. Gomeza, A. Cebollada, G. Armellesa, and M.I. Alonso. Epitaxial growth of aln on sapphire (0 0 0 1) by sputtering : a structural, morphological and optical study. *Journal of crystal Growth*, 242 :116–123, 2002.
- [31] J.A. Ruffner, P.G. Clem, B.A. Tuttle, D. Dimos, and D.M. Gonzales. Effect of substrate composition on the piezoelectric response of reactively sputtered aln thin films. *Solid thin films*, 354 :256–261, 1999.
- [32] T. Aubert. *Contribution à l'élaboration de capteurs sans-fil, opérant à très haute température (500-1000°C), à base de dispositifs à ondes élastiques de surface : choix des matériaux constitutifs*. PhD thesis, Université de Nancy, 2010.
- [33] G. Douchet, F. Sthal, E. Bigler, and R. Bourquin. A comparison of vibrating beam resonators in quartz, $GaPO_4$, LGS and LGT. *Solid State Sciences*, 12 :325–332, 2010.
- [34] Wojciech Szlabowicz. Contribution au dimensionnement et à la réalisation d'actionneur piézoélectrique à rotation de mode fort couple pour applications aéronautiques. Master's thesis, Institut national polytechnique de Toulouse, 2006.
- [35] T. Morita, Minoru K. Kurosawa, and T. Higuchi. A cylindrical shaped micro ultrasonic motor utilizing pzt and thin film and 1.4 mm in diameter and 5.0 mm long stator transducer. *Sensors and Actuators*, 83 :225–230, 2000.
- [36] Y.B. Jeon, R. Sood, J. h. Jeong, and S.-G. Kim. Mems power generator with transverse mode thin film PZT. *Sensors and Actuators A*, 122 :16–22, 2005.
- [37] T. Kanda, T. Morita, M.K. Kurosawa, and T. Higuchi. A flat type touch probe sensor using PZT thin film vibrator. *Sensors and Actuators*, 83 :67–75, 2000.
- [38] J. Xu, M.J. Dapino, D. Gallego-Perez, and D. Hansford. Microphone based on polyvinylidene fluoride (PVDF) micro-pillars and patterned electrodes. *Sensors and Actuators A : Physical*, 153 :24–32, 2009.

- [39] L. Seminara, M. Capurro, P. Cirillo, G. Cannata, and M. Valle. Electromechanical characterization of piezoelectric PVDF polymer films for tactile sensors in robotics applications. *Sensors and Actuators A : Physical*, 169 :49–58, 2011.
- [40] B.L. Gupta and T. Abraham. Piezoelectric actuators and motors – a global industry and map. Technical report, Innovative research and products, inc, 2013.
- [41] M. Bullo. *Modélisation et commande du moteur piézoélectrique à onde progressive*. PhD thesis, université polytechnique fédérale de lausanne, 2005.
- [42] S.H. Jun, S.M. Lee, S.H. Lee, H.E Kim, and K.W Lee. Piezoelectric linear motor with unimorph structure by co-extrusion process. *Sensors and Actuators A*, 147 :300–303, 2008.
- [43] United States Patent Application 20100045241 A1 February 25 2010.
- [44] B. Mill, A. Butashin, G. Khodzhabagyan, E. Belokoneva, and N. Belov. Modified rare earth gallates with $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$ structure. *soviet physics doklady*, 27 :434–437, 1982.
- [45] E. L. Belokoneva, S. Y. Stefanovich, Y.V. Pisarevskii, and A.V. Mosunov. Refined structures of $La_3Ga_5SiO_{14}$ and $Pb_3Ga_2Ge_4O_{14}$ and the crystal-chemical regularities in the structure and properties of compounds of the langasite family. *Russ. J. Inorg. Chem*, 45 :1642–1651, 2000.
- [46] D. Fang, J. Wang, and W. Chen, editors. *Analysis of Piezoelectric structures and devices*. Higher education press, 2013.
- [47] A.A. Kaminskii, I.M. Silvestrova, S.E. Sarkisov, and G.A. Denisenko. Spectral laser and electrochemical properties. *Physica Status Solidi, Sectio A : Applied Research*, 80 :607–620, 1983.
- [48] R. Komatsu, T. Sugawara, and S. Uda. Nonlinear optical properties of langasite crystal. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36 :6159–6161, 1997.
- [49] J. Stadel, L. Bohaty, M. Hengst, and R. Heimann. Electro-optic, piezoelectric and dielectric properties of langasite $La_3Ga_5SiO_{14}$, langanite $La_3Ga_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$ and langataite $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$. *Crystal Research and Technology*, 37 :1113–1120, 2002.
- [50] K. Marty, V. Simonet, E. Ressouche, R. Ballou, P. Lejay, and P. Bordet. Single domain magnetic helicity and triangular chirality in structurally enantiopure $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$. *Physical Review Letters*, 101 :1778–1781, 2008.
- [51] H.D Zhou, L.L Lumata, P.L Kuhns, A.P Reyes, E.S Choi, N.S Dalal, J Lu, Y.J Jo, L. Balicas, J.S Brooks, and C.R Wiebe. $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$: a new multiferroic with a 2D triangular Fe^{3+} motif. *Chemistry of Materials*, 21 :156–159, 2009.
- [52] L.N Bezmaternykh, A.D Vasil’ev, I.A Gudim, and V.L Temerov. The growth and structure of $Pb_3Ga_2Ge_4O_{14}$ and $Ba_3Ga_2Ge_4O_{14}$ single crystals. *Kristallografiya*, 49 :325–328, 2004.

- [53] E.L Belokoneva, A.V Butashin, M.A Simonov, B.V Mill, and N.V Belov. Crystal structure of caglogermanate of $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14} = Ca_3Ge[(Ga_2Ge)Ge_2O_{14}]$ and its analog $Ba_3Fe_2Ge_4O_{14} = Ba_3Fe[(FeGe_2)]Ge_2O_{14}$. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 255 :1099–1104, 1980.
- [54] H. Takeda, T. Nishida, S. Okamura, and T. Shiosaki. Synthesis and characterization of $Ba_3MeGa_3Si_2O_{14}$, ($Me = Nb^{5+}, Ta^{5+}$) crystal. *Transaction of the Material Research Society of Japan*, 28 :181–184, 2003.
- [55] A.E. Lam, L.A. Groat, and T.S. Ercit. The crystal structure of dugganite, $Pb_3Zn_3Te^{6+}As_2O_{14}$. *Canadian Mineralogist*, 36 :823–830, 1998.
- [56] S. Park and D.A. Keszler. Cation ordering in langasite structure types. *Solid State Sciences*, 4 :799–802, 2002.
- [57] H. Takeda, J. Sato, T. Kato, K. Kawasaki, H. Morikoshi, K. Shimamura, and T. Fukuda. Synthesis and characterization of $Sr_3TaGa_3Si_2O_{14}$ single crystals. *Materials Research Bulletin*, 35 :245–252, 2000.
- [58] A. Pavlovska, S. Werner, B. Maximov, and B. Mill. Pressure-induced phase transitions of piezoelectric single crystals from the langasite family : $La_3Nb_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$ and $La_3Ta_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$. *Acta Crystallographica B*, 58 :939–947, 2002.
- [59] A.A Kaminskii, B.V Mill, E.L Belokoneva, S.E Sarkisov, T.Yu Pastukhova, and G.G Khodzhabyan. Crystal structure and stimulated emission of $La_3Ga_{5.5}Nb_{0.5}O_{14} - Nd^{3+}$. *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 218 :187–192, 2003.
- [60] A.A Pugacheva, B.A Maksimov, B.V Mill, Yu.V Pisarevskii, D.F Kondakov, T.S Chernaya, I.A Verin, V.N Molchanov, and V.I Simonov. Growth and structure of $La_3Zr_{0.5}Ga_5Si_{0.5}O_{14}$ crystals. *Kristallografiya*, 49 :58–64, 2004.
- [61] A.A Kaminskii, E.L Belokoneva, B.V Mill, Yu.V Pisarevskii, S.E Sarkisov, I.M Silvestrova, A.V Butashin, and G.G Khodzhabyan. Pure and Nd^{3+} doped $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$ and $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$ single crystals, their structure optical, spectral luminescence, electromechanical properties, and stimulated emission. *Physica status solidi (a)*, 86 :345–362, 1984.
- [62] H. Takeda, J. Sato, H. Morikoshi, T. Kato, K. Shimamura, and T. Fukuda. Synthesis and structure of $La_3M_{0.33}Ga_{0.67}Ga_5O_{14}$, ($M = Mo^{6+}$ and W^{6+}) crystals. *Materials Letters*, 41 :104–111, 1999.
- [63] A.A Kaminskii, B.V Mill, E.L Belokoneva, and G.G Khodzhabyan. The growth and the crystal structure of new nonorganic laser material $La_3Ga_5GeO_{14} - Nd$. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, 19 :1762–1764, 1983.
- [64] H. Takeda, S. Izukawa, H. Shimizu, T. Nishida, S. Okamura, and T. T. Shiosaki. Growth, structure and piezoelectric properties of $Ln_3Ga_5SiO_{14}$ ($Ln = La, Nd$) single crystals. *Transaction of the Material Research Society of Japan*, 30 :63–66, 2005.

- [65] A.A. Klimenkova, B.A. Maximov, V.N. Molchanov, B.V. Mill, M.H. Rabadanov, Yu.V. Pisarevskyand, and D.Y. Pushcharovsky. Crystal structure of the $Ga_3TaGa_3Si_2O_{14}$ compound. *Kristallografiya*, 52 :238–242, 2007.
- [66] B.V. Mill, A.A. Klimenkova, B.A. Maximov, V.N. Molchanov, and D.Yu. Pushcharovsky. Enantiomorphism of the $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$ compound and comparison of the $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$ and $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$ structures. *Crystallography Reports*, 52 :785–794, 2007.
- [67] H. Takeda, R. Uecker, M. Kumatoriya, K. Shimamura, P. Reiche, and T. Fukuda. Growth and characterization of $Na_2CaGe_6O_{14}$ single crystals. *Crystal Research and Technology*, 32 :939–945, 1997.
- [68] P. Scheurmann, A. Kutoglu, M. Schosnig, and E. Hoffer. Structure and stability of the high-pressure phase, $Ca_3TiSi_2(AlSiTi)_3O_{14}$. *American Mineralogist*, 85 :784–791, 2000.
- [69] M. Schulz, J. Sauerwald, H. Seh, H. Fritze, and H.L. Tuller. Defect chemistry based design of monolithic langasite structures for high temperature sensors. *Solid State Ionics*, 184 :78–82, 2011.
- [70] S. Uda, S-Q. Wang, N. Konishi, H. Inaba, and J. Harada. Growth technology of piezoelectric langasite single crystal. *Journal of Crystal Growth*, 275 :251–258, 2005.
- [71] K. Shimamura, H. Takeda, T. Kohno, and T. Fukuda. Growth and characterization of lanthanum gallium silicate $La_3Ga_5SiO_{14}$ single crystals for piezoelectric applications. *Journal of Crystal Growth*, 163 :388–392, 1996.
- [72] S. Uda and O. Buzanov. Growth of a 3" langasite crystal with clear faceting. *Journal of Crystal Growth*, 211 :318–324, 2000.
- [73] X. Tu, Y. Zheng, K. Xiong, Y. Shi, and E. Shi. 4 in. langasite crystals grown along saw-cut orientations. *Journal of Crystal Growth*, 401 :164–168, 2014.
- [74] S. Q. Wang and S. Uda. Phase relations around langasite ($La_3Ga_5SiO_{14}$) in the system $La_2O_3 - Ga_2O_3 - SiO_2$ in air. *J. Cryst. Growth*, 250 :463–470, 2003.
- [75] S. Uda, H. Inaba, J. Harada, and K. Hoshikawa. Growth of langasite via bridgman technique along $[0\ 0\ 0\ 1]$, $[2\ -1\ -10]$ and $[0\ 1\ -1\ 1]$ for piezoelectric applications. *Journal of Crystal Growth*, 271 :229–237, 2004.
- [76] T. Taishi, T. Hayashi, N. Bamba, Y. Ohno, I. Yonenaga, and K. Hoshikawa. Oxygen defects in langasite $La_3Ga_5SiO_{14}$ single crystal grown by vertical bridgman (vb) method. *Physica B : Condensed Matter*, 401-402 :437–440, 2007.
- [77] Toshinori Taishi, Takayuki Hayashi, Tatsuo Fukami, Keigo Hoshikawa, and Ichiro Yonenaga. Single-crystal growth of langasite $La_3Ga_5SiO_{14}$ by the vertical bridgman (vb) method in air and in an Ar atmosphere. *Journal of Crystal Growth*, 304 :4–6, 2007.

- [78] K. Ouzaouit. *Matériaux bi-fonctionnels pour applications catalytiques et piézoélectriques, à base d'oxydes de cérium, de lanthane et de langasite*. PhD thesis, Université de Toulon, 2008.
- [79] A.M. Voiculescu, S. Georgescu, S. Nastase, C. Matei, D. Berger, C. Matei, and A. Stefan and O. Toma. Upconversion luminescence of Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped nanolangasite synthesized by a modified pechini route. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 64 :667–672, 2012.
- [80] S. Georgescua, A.M. Voiculescua, O. Tomaa, S. Nastasea, C Mateia, and M. Osiacb. Luminescence of eu-doped langanite nanopowders synthesized by a citrate sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 507 :470–474, 2010.
- [81] X. Zhang, D.R Yuan, F.P Yu, X.L Duan, X.Z Shi, and S.Y Guo. Synthesis of a novel langanite-type compound $La_3Al_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$ by the sol-gel process. *Materials Letters*, 61 :5150–5152, 2007.
- [82] F.P Yu, D.R Yuan, L.M Kong, X.L Duan, S.Y Guo, X.Q Wang, and X. Zhao. Fluorescence properties of Dy^{3+} doped $La_3Ga_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$. *Nanotechnology*, 19 :045705–045709, 2008.
- [83] X. Zhang, D. Yuan D, and S. Guo. Sol-gel preparation of a new compound with $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$ structure : $La_3Al_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$. *Journal of crystal Growth*, 308 :80–83, 2007.
- [84] J.Y. Paek, I. Chang, J.H. Park, S. Ji, and S.W. Cha. A study on properties of yttrium-stabilized zirconia thin films fabricated by different deposition techniques. *Renewable Energy*, 65 :202–206, 2013.
- [85] S.B. Krupanidhi. *Ferroelectric Thin Films Preparation and Characterization*. Academic press, 2001.
- [86] A. Perrone, F. Gontad, A. Lorusso, M. Di Giulio, E. Broitman, and M. Ferrario. Comparison of the properties of Pb thin films deposited on Nb substrate using thermal evaporation and pulsed laser deposition techniques. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 729 :451–455, 2013.
- [87] A. Arnoult. *Dopage par modulation d'hétérostructures de semiconducteurs II-VI semimagnétiques en épitaxie par jets moléculaires*. PhD thesis, Unisersité Joseph Fourier, 1998.
- [88] H.O. Pierson. *Handbook of chemical vapor deposition*. William Andrew Publishing, 1999.
- [89] C. Klemen. High-quality langasite films grown by liqui phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 237-239 :714–719, 2002.

- [90] Y. Guo, K. Suzuki, K. Nishizawa, T. Miki, and K. Kato. Electrical properties of (100)-predominant $BaTiO_3$ films derived from alkoxide solutions of two concentrations. *Acta Materialia*, 54 :3893–3898, 2006.
- [91] S. Joshi, M.M. Nayak, and K. Rajanna. Effect of post-deposition annealing on transverse piezoelectric coefficient and vibration sensing performance of ZnO thin films. *Applied Surface Science*, 296 :169–176, 2014.
- [92] R. Bouregba, G. Poullain, B. Vilquin, and H. Murray. Orientation control of textured PZT and thin films sputtered and on silicon substrate with TiO_x and seeding. *Pergamon Materials Research Bulletin*, 35 :1381–1390, 2000.
- [93] J. Nosek, M. Sulc, L. Burianova, C. Soyerb, E. Cattan, and D. Remiens. Non-linear piezoelectric properties of the thin $Pb(Zr_xTi_{1-x}O_3)$ (PZT) films deposited on the si-substrate. *Journal of the European Ceramic Society*, 25 :2257–2261, 2005.
- [94] K. Ujimoto, T. Yoshimura, K. Wakazono, A. Ashida, and N. Fujimura. Crystal structure and local piezoelectric properties of strain-controlled (001) $BiFeO_3$ epitaxial thin films. *Thin Solid Films*, 550 :738–741, 2014.
- [95] A.T. Tran, O. Wunnicke, G. Pandraud, M.D. Nguyen, H. Schellevis, and P.M. Sarro. Slender piezoelectric cantilevers of high quality AlN layers sputtered on ti thin film for MEMS actuators. *Sensors and Actuators A Physical*, 202 :118–123, 2013.
- [96] W. Zhang, J. Wang, Z. Ji, H. Li, Y. Lou, and S. Yao. Effects of oxygen pressure on $La_3Ga_5SiO_{14}$ thin films grown by pulsed laser deposition. *Journal of Rare Earths*, 28 :420–423, 2010.
- [97] H. Zhang, N.B. Singh, A. Berghmans, J.D. Adam, S. Tidrow, and C. Fazi. Liquid phase epitaxy growth of langasite film for resonators and oscillators. *Journal of Crystal Growth*, 234 :660–665, 2002.
- [98] F-W. Wang, Y.Y. Hu, and H-L. Lin. The effect of annealing time on r.f. magnetron sputtered $La_3Ga_5SiO_{14}$ films. *Journal of Materials Sciences*, 42 :7307–7310, 2007.
- [99] Y. Hu, F-W. Wang, and H-L. Lin. Luminance characterization of $La_3Ga_5SiO_{14}$ thin films by sputtering deposition. *materials science forum*, 539-543 :3514–3519, 2007.
- [100] Y. Hu, F. W. Wang, and H. L. Lin. Photoluminescence of langasite thin films prepared from sol-gel process. *Materials Chemistry and Physics*, 107 :82–84, 2008.
- [101] J. Livage, C. Sanchez, and F. Babonneau. *Chemistry of advanced materials : An overview*. L.V. Interrande and M.J. Hampden-Smith. 389, 1998.
- [102] V. Mendez. *Approche moléculaire par le procédé sol-gel de nanoparticules de TiO_2 dopées et/ou fonctionnalisées : Applications en imagerie médicale et en catalyse d'oxydation*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, 2010.

- [103] J. Brincker and G. W. Scherer. *Sol-gel science, The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, 1990.
- [104] E.K. Plyler. Infrared spectra of methanol, etanol, and n-propanol. *Journal of research of the national bureau of standards*, 48 :281–286, 1952.
- [105] K. Nakamoto. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley Interscience, 1963.
- [106] B. Klingenberg and M. A. Vannice. Influence of pretreatment on lanthanum nitrate, carbonate, and oxide powders. *Chemistry of Materials*, 8 :2755–2768, 1996.
- [107] G. Emshwiller and J. Lecomte. Spectres d'absorption abroption infrarouges et modes de vibration de quelques dérivés halogénés en c1 et c2. *Journal de Physique*, pages 130–144, 1937.
- [108] U. Kolitsch, H.J. Seifert, and F. Aldinger. The identity of monoclinic La_2O_3 and monoclinic Pr_2O_3 with $La_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ and $Pr_{9.33}(SiO_4)_6O_2$, respectively. *Journal of Solid State Chemistry*, 120 :38–42, 1995.
- [109] H. Yoshioka. Enhancement of ionic conductivity of apatite type lanthanum silicates doped with cations. *Journal of the American Ceramic Society*, 90 :3099–3105, 2007.
- [110] J.E.H. Sansom, J.R. Tolchard, P.R. Slater, and M.S. Islam. Synthesis and structural characterisation of the apatite-type phases $La_{10x}Si_6O_{26+z}$ doped with Ga . *Solid State ionics*, 167 :17–22, 2004.
- [111] G.M. Shalhoub. $Co(acac)_3$: Synthesis, reactions and spectra. an experiment for general chemistry. *Journal of chemical education*, 57 :525–526, 1980.
- [112] M. Shirodker, V. Borker, C. Nather, W. Bensch, and K.S Rane. Synthesis and structure of tris (acetylacetonato) aluminium (iii). *Indian Journal of Chemistry*, 49 :1607–1611, 2010.
- [113] J. Rodriguez-Carvajal and T.Roisnel. Fullprof program, version march 2009. 3.5d, 2009.
- [114] S. Petit, M. Mikolajczyk, J.L. Soubeyroux, T. Waeckerle, R. Battonnet, S. Pairis, and P. Odier. LZO, a protective barrier against oxidation of NiW alloys. *Applied Superconductivity, IEEE Transactions*, 21 :2977–2980, 2011.
- [115] R.C. Cammarata. Surface and interface stress effects in thin films. *Progress in Surface Science*, 46 :1–38, 1994.
- [116] R.E. Miller and V.B. Shenoy. Size dependent elastic properties of nanosized structural elemens. *Nanotechnology*, 46 :139–147, 2000.
- [117] R.E. Newnham. *Proprieties of materials*. Oxford University press, 2005.
- [118] T. Nishioka, N. Amemiya, Z. Jiang, Y. Iijima, T. Saitoh, M. Yamada, and Y. Shiohara. Influence of silver layer thickness on magnetization loss of YBCO coated

- conductors in transverse magnetic field with various orientations. *Physica C : Superconductivity*, 412-414, Part 2 :992–998, 2004.
- [119] J.L. Daudon. *Thermogravimétrie*. Techniques de l'Ingénieur, 2001.
- [120] J. Grenet and B. Legendre. *Analyses calorimétriques différentielles à balayage à température modulée*. Techniques de l'Ingénieur, 2011.
- [121] J. Grenet and B. Legendre. *Analyses calorimétrique différentielle à balayage (DSC)*. Techniques de l'Ingénieur, 2010.
- [122] G. Bouchoux and M. Sablier. *Spectrométrie de masse - Principe et appareillage*. techniques de l'Ingénieur, 2005.
- [123] Y. Suffren. *Synthèses et études structural de complexes à oxo-anions (V) : vers de nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire quadratique*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2010.
- [124] C. Lavelle, O. Piétrement, and E. Le Cam. *Microscopie moléculaire des complexes nucléotéiques*. Reflets de la physique, 2011.
- [125] C. Reynaud. *Les microscopes*. cea-technologie, 2008.
- [126] M.Karlik and B. Jouffrey. *Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Formation des images*. Techniques de l'Ingénieur, 2008.

Résumé:

L'objectif de cette thèse est l'élaboration de couche mince piézoélectrique sans plomb pour des applications mécatroniques. Le matériau piézoélectrique sélectionné est la langasite, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, qui conserve ses propriétés à haute température ($T_{\text{fus}} = 1470^\circ\text{C}$). L'élaboration par chimie douce permet une mise œuvre simple et économique. De nombreuses synthèses ont été réalisées variant précurseurs, ligands et solvants. Des analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles complétées par des caractérisations par spectroscopie infrarouge ont permis de comprendre les étapes de décompositions des précurseurs pour les différentes synthèses. Ainsi les précurseurs chlorures ne permettent pas la formation de langasite pure puisque restant dans la sphère de coordination du lanthane jusqu'à haute température. Nous avons retenu une synthèse à base de précurseurs nitrates permettant la formation d'une solution stable, nécessaire pour la réalisation de dépôts et conduisant à la formation de la langasite pure. Pour être piézoélectrique une couche mince doit être texturée dans une direction correspondant à une direction piézoélectrique du matériau. L'objectif de la thèse était au départ de déposer la langasite sur un substrat souple bitexturé de $\text{Ni}_{95}\text{W}_5/\text{LZO}$. Tous les essais de dépôts ont conduit à l'oxydation de ce substrat, même sous atmosphère inerte, d'autres substrats ont donc été étudiés. Les films obtenus ont essentiellement été caractérisés par diffraction des rayons X en mode $\theta/2\theta$, ϕ scan et figures de pôles. Des études par microscopie électronique à transmission ont également été menées. La morphologie des dépôts a été caractérisée par AFM. Les essais sur MgO (111) ou Si (100) ont conduit à la formation d'une couche mince de langasite polycristalline. Le dépôt de langasite sur MgO (100) possède une orientation préférentielle des plans (110) et (101). Des dispositifs SAW réalisés sur plusieurs couches n'ont pas permis de mettre en évidence des propriétés piézoélectriques. La dégradation de la langasite dans les films a ensuite été mise en évidence et peut expliquer ces résultats. Les dépôts de langasite sur spinelle MgAl_2O_4 , présentent une texture fibrée des plans (002). Les perspectives de ces travaux concernent la mesure des coefficients piézoélectriques des dépôts sur spinelle ainsi que des essais de dépôt d'une couche métallique sur la surface des films afin de les protéger et éviter ainsi leur dégradation.

Abstract:

The objective of this PHD is the development of piezoelectric thin layer without lead element. The selected piezoelectric material is the langasite, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, which keep his piezoelectric properties at very high temperature (around 1470°C). The chosen langasite synthesis is a soft chemistry way which is economical and easy to work. For that synthesis we have made many tests with different metal precursors, different solvents and ligands. Infrared spectroscopy, X-ray diffraction, differential thermal analysis and thermogravimetric analysis were done to study the decompositions steps. Thus, the synthesis with chlorides precursors lead to impure langasite due to chloride atoms which stay in the coordination sphere of lanthanum at high temperature. We selected a based nitrate synthesis which is the only one allows the formation of stable solution leading to pure langasite. To be piezoelectric, a thin layer must be a textured layer, and the the orientation of the texture must be a piezoelectric direction. To deposit langasite on flexible substrate bitextured of $\text{Ni}_{95}\text{W}_5 / \text{LZO}$ is the first aim of this PHD. All deposit tests on that substrate led to the oxidation of $\text{Ni}_{95}\text{W}_5 / \text{LZO}$. After that, further substrates were studied. The films were analyzed by X ray diffraction in θ - 2θ , ϕ scan and pole figure. The morphology of the layers was studied with transmission electrons microscopy and AFM. Tests on MgO (111) or Si (100) led to the formation of polycrystalline langasite thin Layer. Deposition of langasite on MgO (100) led to preferred orientation of the (110) and (101) planes. SAW electrodes on these layers don't show any piezoelectric properties. The filing of langasite on spinel MgAl_2O_4 , presents a fibrous texture of the (002) planes. An important result of our study shows the degradation of our langasite films. The prospects of this work concern the piezoelectric coefficients measurement of spinel deposit. Deposit tests of a metallic layer which protects the films langasite from degradation should be interesting.